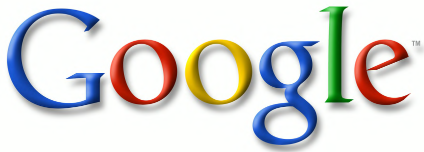
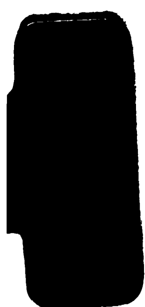










LEÇONS

SUR

LES MÉTHODES GÉNÉRALES

DE

SYNTHÈSE

EN CHIMIE ORGANIQUE,

PROFESSÉES EN 1864 AU COLLÉGE DE FRANCE

PAR M. BERTHELOT.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1864

1, Chemistry, Organic — Synthesis

SMD

LEÇONS

SUR

LES MÉTHODES GÉNÉRALES

DE

SYNTHÈSE

EN CHIMIE ORGANIQUE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

LEÇONS

SUR

LES MÉTHODES GÉNÉRALES

DE

SYNTHÈSE

EN CHIMIE ORGANIQUE,

PROFESSÉES EN 1864 AU COLLÉGE DE FRANCE

Par M. BERTHELOT.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1864

PRÉFACE.

Le Livre que j'offre au public a pour objet les Méthodes générales de synthèse en Chimie organique, c'est-à-dire la formation des composés organiques à l'aide de leurs éléments : c'est un problème dont je m'occupe depuis bientôt quinze ans. Le présent Ouvrage n'est pas un simple abrégé ou une reproduction partielle de celui que j'ai publié en 1860 sur le même sujet (1). Dans mon premier Livre, j'avais tâché d'embrasser la Chimie organique tout entière en me plaçant au point de vue de la synthèse. Le cadre actuel est plus restreint. Il ne s'agit pas cette fois de l'ensemble de la Chimie organique, mais de son point de départ; je me propose seulement de montrer par quelles méthodes on réussit à former avec les corps élémentaires les composés organiques les plus simples, tels que les acides, les alcools et spécialement les carbures d'hydrogène, générateurs de tous les autres principes. Mais cet objet limité se trouve ici traité avec des

(1) *Chimie organique fondée sur la Synthèse*, 2 volumes grand in-8°, Paris, 1860, chez Gauthier-Villars, successeur de Mallet-Bachelier.

développements beaucoup plus étendus que dans mon premier Ouvrage : une centaine de pages de celui-ci sont ainsi devenues le volume actuel.

Ces nouveaux développements répondent aux progrès nouveaux de la science. Ils sont fondés sur les expériences que j'ai exécutées dans ces dernières années relativement à la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène (synthèse de l'acétylène) et aux condensations immédiates du gaz des marais. Dans mon premier Ouvrage, la formation des matières organiques avec les éléments était exécutée par des méthodes indirectes. Sans doute les résultats étaient acquis et définitifs; mais on n'arrivait au but qu'en traversant certains détours, susceptibles de laisser quelque obscurité sur l'idée principale. Les nouvelles expériences permettent de procéder directement et de donner aux méthodes à la fois plus de simplicité et de généralité. C'est ainsi que je démontre par les voies les plus claires la formation des matières organiques, soit au moyen des éléments libres, carbone, hydrogène, oxygène, soit au moyen de l'eau et de l'acide carbonique.

On verra également comment j'ai pu développer avec plus de netteté la formation ultérieure des principes organiques, à l'aide des premiers composés produits par les éléments. J'ai trouvé à cet égard de précieuses ressources dans les récents travaux de MM. Frankland, Wurtz et Schorlemmer, relatifs aux carbures d'hydrogène, et dans ceux de

MM. Kolbe, Simpson, Kekulé, Müller, Wislicenus, Harnitz-Harnitzky, etc., relatifs aux acides organiques. C'est ainsi que la synthèse et les points de vue qu'elle suggère prennent chaque jour dans la science une plus grande importance et tendent à la dominer tout entière.

Le cadre de ce Livre est celui d'un Cours professé au Collége de France dans la présente année : on trouvera dans la première Leçon les détails relatifs à l'institution de ce Cours; je n'y insiste donc pas ici. Je me suis efforcé dans ce Cours de présenter un ensemble de faits et de doctrines se suffisant à lui-même et accessible à toute personne pourvue des connaissances chimiques les plus élémentaires. La forme des Leçons se prête mieux à cet égard aux développements secondaires, que celle d'un livre didactique. Elle en fait même une nécessité. Aussi, j'ai pu m'étendre davantage sur un certain nombre de questions de philosophie chimique, telles que :

La constitution des composés organiques (troisième et quatrième Leçons), et la distinction capitale que j'établis entre les composés unitaires et les composés secondaires (p. 211, quinzième et seizième Leçons);

La théorie de la condensation des carbures d'hydrogène (p. 263); celle de la formation des corps pyrogénés (p. 473 et 476); les huit types fondamentaux auxquels je réduis tous les composés

organiques (p. 494); le tableau théorique de leurs métamorphoses (p. 504);

La comparaison entre la synthèse naturelle, c'est-à-dire produite par les êtres vivants, et la synthèse artificielle (p. 179); entre la génération théorique des composés organiques et leur génération expérimentale (p. 494 et suivantes);

Le rôle de la chaleur dans les combinaisons, soit pour expliquer le mécanisme des synthèses opérées par double décomposition (p. 399), soit pour rendre compte de la constitution diverse des composés unitaires et secondaires (p. 247 et 404), etc.

J'ai présenté ces diverses questions en les dépouillant autant que possible de l'artifice inutile d'un symbolisme hypothétique.

Enfin, je prierai les personnes qui voudraient avoir quelque idée de l'importance de la Synthèse organique, au point de vue de la philosophie naturelle, de vouloir bien recourir àla première Leçon, à la fin de la douzième et à la fin de la dernière Leçon (p. 179 et 521).

On trouvera dans cet Ouvrage la description détaillée d'un certain nombre d'expériences personnelles, indiquées d'une manière sommaire dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences;* on y trouvera même plusieurs expériences tout à fait inédites, telles que l'action directe de l'eau sur l'iodure d'éthylène, les condensations de l'acétylène et quelques-unes de celles du formène, de nouveaux

faits sur la formation des alcools, et divers autres résultats que le lecteur saura reconnaître. J'appellerai spécialement son attention sur une figure relative à la synthèse de l'acétylène (p. 69), parce que j'ai appris que les personnes qui ont voulu répéter cette synthèse dans des cours publics ont éprouvé parfois quelque embarras, en raison de l'emploi d'appareils trop compliqués.

Qu'il me soit permis de remercier ici MM. Jungfleisch et Lorin du concours qu'ils ont bien voulu me prêter, soit pour recueillir les notes de mes Leçons, soit pour en préparer les démonstrations.

TABLE DES MATIÈRES.

PREMIÈRE PARTIE.

FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES AVEC LES ÉLÉMENTS.

Pages.

SECONDE PARTIE.

CONDENSATION PROGRESSIVE DU CARBONE DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

SOMMAIRE. — Liste des séries de composés préparés au moyen des éléments.

Résumé des méthodes mises en jeu : hydrogénation, oxydation, hydratation. — Rôle du temps.

Fonctions chimiques : carbures, alcools, éthers, radicaux métalliques, aldéhydes, acides, alcalis, amides. — On les rencontre dans les séries déjà obtenues.

Classification. — Théorie des homologues déduite de ces mêmes séries.

Ordres divers dans la complication des substances organiques. — Problème général de la synthèse.

SOMMAIRE. — Trois problèmes fondamentaux dans la synthèse.

Condensation progressive des composés carbonés. — Transformation d'un corps en un corps homologue plus carburé. — Comment on y parvient par des voies intermédiaires. — Généralité de cette solution.

Des composés secondaires et des composés unitaires au point de vue de la synthèse. — Exemples.

SOMMAIRE. — Caractères généraux des composés secondaires. — Sels d'alcaloïdes. — Amides. — Éthers. — Comparaison entre les éthers et les acides isomères. — Liste de corps répondant à la formule $C^{10}H^{10}O^{4}$. — Dédoublements. — Réactions où le système secondaire se conserve : substitutions chlorées.

Éthers mixtes et alcools isomères. — Action des acides énergiques. — Oxydation.

Acides à 6 équivalents d'oxygène et leurs isomères. — Réduction.



PREMIÈRE PARTIE.

FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES AVEC LES ÉLÉMENTS.

LEÇONS
SUR LES MÉTHODES GÉNÉRALES
DE
SYNTHÈSE
EN CHIMIE ORGANIQUE.

PREMIÈRE PARTIE.

FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES AVEC LES ÉLÉMENTS.

PREMIÈRE LEÇON.

(2 Février 1864.)

Plan général du Cours.

SOMMAIRE. — Origines de la Chimie organique. — Les éléments, les principes immédiats, les nouvelles fonctions chimiques. — La Chimie organique est une science en voie de développement continuel. — Ses conséquences dans l'ordre philosophique, physiologique, industriel. — Utilité d'une chaire destinée à exposer cette science à un point de vue progressif.

Objet du cours de cette année. — Double point de vue d'analyse et de synthèse. — Difficultés de la synthèse en Chimie organique. — Les affinités chimiques sont-elles modifiées par la vie? — Opinions de Buffon, de Berzélius, de Gerhardt. — Progrès accomplis depuis dix ans.

Rôle de la synthèse : 1° comme vérifiant l'analyse; 2° comme donnant lieu à un nouvel ordre de problèmes généraux; 3° comme démontrant l'identité des forces qui régissent les phénomènes chimiques dans la nature minérale et dans la nature organique; 4° comme conduisant à des lois générales capables de reproduire à la fois et les substances naturelles et une infinité de substances artificielles. — Marche qui sera suivie dans notre exposition.

Messieurs,

En montant dans cette chaire qui vient d'être instituée par la libérale initiative du Ministre de l'Instruction publique, mon premier devoir est de vous expliquer

pourquoi elle a été instituée, c'est-à-dire à quels besoins cette chaire répond dans la science et dans l'enseignement.

La Chimie organique, Messieurs, est par ses origines aussi vieille que la Chimie minérale. Dès les premiers jours de la civilisation, l'homme a eu le sentiment confus des problèmes chimiques, et il les a conçus sous des formules imparfaites, d'où notre science devait se dégager un jour. Il poursuivait un double résultat : d'une part, la toute-puissance de transformation sur la nature minérale, c'est-à-dire la pierre philosophale, la transmutation des métaux, l'art de faire de l'or, comme on disait déjà du temps des Romains; d'autre part, la toute-puissance de transformation sur la matière animée, exprimée par ces formules étranges : fabrication des êtres vivants, élixir de longue vie, c'est-à-dire art de se rendre immortel.

Ces deux rêves, ces deux chimères, *pierre philosophale, élixir de longue vie*, sont les deux origines de la Chimie. Dans la poursuite des grandes entreprises, l'homme a souvent besoin d'être animé et soutenu par des espérances surhumaines. C'est ainsi que Christophe Colomb voulait découvrir le paradis terrestre, alors qu'il naviguait vers l'Amérique. De même en Chimie : la poursuite de la pierre philosophale et celle de l'élixir de longue vie ont excité une longue suite d'efforts qui ont fini par aboutir aux plus grandes découvertes.

A l'une de ces poursuites, celle de la pierre philosophale, répond la Chimie minérale, réduite en système régulier à la fin du siècle dernier par Lavoisier et ses contemporains. L'autre chimère, l'élixir de longue vie, a donné naissance à la Chimie organique.

Les éléments des matières organiques ont été définitivement connus il y a quatre-vingts ans, précisément à la

même époque que les éléments des matières minérales. C'est vers 1780 que cette première assise de l'édifice a été posée. La nature simple du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, et la conservation absolue de leur poids à travers la suite infinie des métamorphoses, étant établies pour la première fois, on reconnut aussitôt que toute matière organique renferme ces trois éléments. Peu d'années après, Berthollet constata l'existence générale de l'azote dans les matières animales.

Ainsi fut démontré ce résultat surprenant : que tous les êtres vivants, végétaux et animaux, sont essentiellement formés par les quatre mêmes corps élémentaires : carbone, hydrogène, oxygène et azote; en d'autres termes, et pour prendre une formule plus saisissante, les êtres vivants sont constitués par du charbon uni avec trois gaz, qui sont les éléments de l'eau et les éléments de l'air.

Cette première découverte fut suivie, comme de raison, par celle des méthodes d'analyse, destinées à reconnaître la proportion des éléments organiques. Gay-Lussac, Thenard et Berzélius donnèrent les premiers procédés rigoureux. Après vingt ans d'efforts, accomplis par les principaux chimistes de l'époque, MM. Liebig et Dumas fixèrent les procédés dont nous nous servons encore.

Par ces méthodes, on parvint à un résultat philosophique d'une haute importance : on reconnut, en effet, que les matières organiques obéissent aux mêmes lois de proportions définies que les matières minérales. Wollaston, et surtout Berzélius, mirent ce point hors de doute par leurs expériences.

Gay-Lussac parvint au même résultat sous une autre forme, en prouvant que les corps naturellement gazeux, ou réduits à l'état gazeux par la chaleur, se combinent

suivant des rapports simples de volume. Il appliqua aussitôt cette loi, en 1813, à divers corps organiques, tels que l'alcool, l'éther, le gaz oléfiant, les composés du cyanogène, etc.

On vit bien l'importance de la loi des proportions définies en Chimie organique, à la suite des travaux de M. Chevreul qui fixèrent dans ce domaine la notion du principe immédiat défini. Les *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, commencées il y a cinquante ans, prouvèrent, en effet, que les substances organiques, quelle que soit la variation apparente de leurs propriétés, peuvent toujours être représentées par le mélange et l'association en proportion indéfinie d'un certain nombre de principes immédiats définis ou espèces chimiques. C'est ainsi, pour prendre un exemple, qu'une maison est formée par des matériaux, tels que la pierre à bâtir, le plâtre, la brique, le fer, le bois, assemblés diversement par l'art de l'architecte. La Chimie étudie ces matériaux indépendamment de leur forme; mais elle ne se propose pas de construire la maison.

En Chimie organique, nous étudions les matériaux ou principes dont l'assemblage forme les êtres vivants; nous cherchons, soit à les isoler, soit à analyser leurs actions chimiques réciproques, soit même à reproduire synthétiquement les réactions des principes immédiats, et les principes eux-mêmes; mais nous ne nous préoccupons ni de décrire leur structure, ni de définir les conditions qui les déterminent à s'organiser : ce sont là des études d'un autre ordre, qui relèvent de l'Anatomie et de la Physiologie, mais non de la Chimie organique.

Les premières bases de la science se trouvèrent ains établies, il y a quarante ans : cette date vous montre combien notre science est jeune. Elle prit aussitôt un

développement rapide, tant par l'étude des réactions générales que par celle des fonctions chimiques. Le cadre de cette leçon m'oblige à passer rapidement sur la merveilleuse suite de découvertes qui se sont succédé depuis deux générations, et qui ont conduit la Chimie organique au point où elle se trouve aujourd'hui. Il me suffira de rappeler comment une notion nouvelle, celle des alcalis végétaux, si précieux, soit au point de vue de la science pure, soit au point de vue de ses applications, fut introduite en Chimie, vers 1820, principalement par les travaux de MM. Pelletier et Caventou; comment M. Dumas, après avoir établi sur des lois définitives la connaissance de l'alcool et celle des éthers, étendit ses premières études par de nouvelles découvertes, et fonda la théorie générale des alcools, c'est-à-dire de cette fonction nouvelle, caractéristique de la Chimie organique, et dont l'importance va tous les jours grandissant. Pour vous en donner une idée, il suffira de rappeler ce mot : que la découverte d'un nouvel alcool a la même importance que la découverte d'un métal nouveau, car elle donne naissance à des séries de combinaisons aussi riches, aussi étendues, dont les propriétés générales sont prévues avec la même probabilité. M. Dumas jeta également, il y a trente ans, les bases de la théorie des amides et celles de la théorie des substitutions.

M. Pelouze établissait en même temps les lois de la distillation sèche des acides organiques.

Cependant MM. Liebig et Wöhler étudiaient les aldéhydes, et démontraient l'existence de cette fonction nouvelle, spéciale comme les alcools à la Chimie organique. M. Liebig, par une multitude de travaux sur les points les plus divers et par l'école de chimistes formée autour de lui, concourait également à la vive

impulsion que la Chimie organique ne cessait de recevoir.

Au même moment Laurent, dans son laboratoire solitaire, poursuivant l'étude des carbures d'hydrogène, donnait un développement immense à la théorie des substitutions. Il prouva que le chlore peut non-seulement remplacer l'hydrogène, équivalent par équivalent, mais engendrer des composés nouveaux conservant encore un grand nombre des propriétés essentielles du composé primitif. En d'autres termes, les propriétés d'un système moléculaire dépendent plutôt de son arrangement que de la nature même des éléments qui concourent à cet arrangement : notion capitale, et qui porta un coup fatal à la théorie électro-chimique, telle qu'elle était alors comprise par les chimistes. Laurent, étudiant les phénomènes d'oxydation, mit également en lumière cette échelle de combustion, de décomposition successive, qui descend peu à peu, et par degrés ménagés, depuis les corps les plus compliqués jusqu'à l'eau et à l'acide carbonique. Cette échelle de combustion allait prendre bientôt une importance énorme dans le système de Gerhardt.

Gerhardt, en effet, et nous touchons ici à nos contemporains, Gerhardt, outre des travaux spéciaux fort intéressants, tels que la découverte des acides anhydres, s'est surtout illustré par sa classification générale des substances organiques, fondée sur la théorie des homologues; c'était la conséquence des travaux relatifs à la décomposition successive des substances organiques par les réactifs. Je ne puis que rappeler ici combien cette classification a mis en relief d'analogies et à combien de résultats féconds elle a conduit.

Ce serait le moment de vous parler de la découverte des radicaux métalliques composés par M. Bunsen, et des travaux de MM. Frankland, Kolbe et Lôwig sur cette ques-

tion; de la découverte des éthers mixtes par M. Williamson, découverte féconde en conséquences; et de tant d'autres recherches qui ont étendu si rapidement le domaine de la science. Mais le temps me manque pour ce récit : je le reprendrai peut-être quelque jour avec les développements qu'il mérite.

Je ne puis cependant passer sous silence la découverte des méthodes générales par lesquelles nous avons appris à former les alcalis artificiels. La première est due à M. Zinin (1842); elle permet de transformer en alcalis une multitude de carbures d'hydrogène : l'aniline, devenue si intéressante par la production de matières colorantes artificielles, est le fruit de cette méthode. En 1848, M. Wurtz, par une découverte très-importante, rattacha la formation des alcalis artificiels aux alcools eux-mêmes, c'est-à-dire aux séries fondamentales de la Chimie organique. Presque aussitôt M. Hofmann formula la théorie générale de ces nouveaux composés.

C'est ainsi que la Chimie organique s'est accrue sans cesse par la découverte de nouveaux domaines. En 1854, j'ai moi-même introduit dans la science la théorie des alcools polyatomiques, théorie féconde et qui a pris aussitôt d'immenses développements; elle m'a conduit d'abord à reproduire synthétiquement les corps gras naturels et à en établir la constitution véritable; elle définit également la constitution des principes sucrés; elle permet de concevoir, sinon de reproduire encore, celle des principes fixes qui constituent les tissus végétaux. Enfin j'ai été, depuis quinze ans, le promoteur des idées de synthèse, jusque-là négligées en Chimie organique, et que je développerai devant vous dans le cours de cette année.

En résumé, la Chimie organique est une science née

d'hier, en voie de développements continuels. Aussi comprendrez-vous facilement pourquoi elle n'est pas encore parvenue à ce degré de maturité et de fixité qui caractérise les sciences faites et finies, telles que la Géométrie élémentaire ou bien les théories physiques de la pesanteur et de l'attraction universelle. Elle n'est même pas arrêtée à ce point de stabilité relative, suffisante pour un enseignement élémentaire, et qui appartient à la Chimie minérale. En Chimie organique, les notions générales sont en état d'évolution incessante : chacun a son système, c'est-à-dire un certain ensemble d'idées personnelles et qu'il applique à la science tout entière. C'est là ce qui caractérise une science en voie de formation. Et gardez-vous de regarder cet état comme une preuve d'infériorité : les sciences où toute discussion a cessé sont des sciences épuisées. Nous sommes loin de là. Depuis quatre-vingts ans on ne cesse de fonder en Chimie organique : à l'heure présente nous sommes encore dans l'ère des fondateurs.

A ces progrès dans la science proprement dite répondent des progrès continuels dans deux ordres opposés, dans l'ordre des idées philosophiques et dans l'ordre des applications.

Vous parlerai-je, dans l'ordre philosophique, de ces notions profondes que donne la Chimie sur la constitution de la matière, éternellement durable au milieu du perpétuel changement des apparences? Quoi de plus saisissant que cette conception des êtres vivants comme formés par l'assemblage de certaines subtances définies comparables par leurs propriétés fondamentales aux substances minérales, formées des mêmes éléments, obéissant aux mêmes affinités, aux mêmes lois chimiques, physiques et mécaniques? Quoi de plus capital que la repro-

duction de ces substances, matériaux premiers sur lesquels opèrent les organismes vivants, par le seul jeu des forces minérales, et par la simple réaction du carbone sur les éléments de l'air et de l'eau ?

Toute vérité est féconde, tout développement des notions générales enfante une infinité de conséquences dans les diverses sciences théoriques et dans les applications. Dans l'ordre des autres sciences, il suffira de citer la Physiologie : ceux qui la cultivent savent quelles lumières elle tire chaque jour de la Chimie organique, et à quel point les progrès de ces deux sciences sont corrélatifs. Les problèmes généraux de la nutrition dans les êtres vivants sont des problèmes chimiques; il en est de même de ceux de la respiration. L'étude de tous ces problèmes s'appuie sur les données fournies par la Chimie organique. Dans les tissus animaux, aussitôt que les solides, les liquides et les gaz ont été mis en contact réciproque, sous l'influence de certains mouvements qui relèvent du système nerveux, et d'une structure spéciale que nous ne savons pas imiter, il se développe entre ces solides, ces liquides et ces gaz des affinités purement chimiques; les combinaisons auxquelles elles donnent naissance relèvent exclusivement des lois de la Chimie organique.

Dans un ordre plus éloigné, rappellerai-je quelles lumières la Chimie a souvent apportées à l'histoire de l'humanité, par l'étude des produits des civilisations antiques; à l'histoire des êtres vivants qui se sont succédé à la surface de la terre, par l'analyse de leurs débris; rappellerai-je comment, par l'examen des aérolithes, elle semble nous révéler l'existence de la vie dans des mondes étrangers et peut-être antérieurs au nôtre?

En nous bornant aux applications industrielles, c'est-à-dire à quelques-unes des conséquences de la Chimie

dans l'ordre social, il faudrait retracer l'histoire de l'industrie tout entière pour vous montrer à quel point les découvertes de notre science ont servi les intérêts matériels de la civilisation. Citons seulement les travaux relatifs aux savons, à la bougie, aux acides organiques, aux alcools, au gaz de l'éclairage, aux huiles minérales, aux alcaloïdes, si précieux par leurs applications médicales, aux matières colorantes et à tant d'autres produits, issus de la Chimie organique et qui transforment incessamment les conditions de la vie humaine. Rappelons encore les recherches si précieuses qui ont éclairé et éclairent chaque jour davantage l'agriculture.

Bref, il est peu de sciences qui n'empruntent quelque secours de la Chimie organique, il est peu d'industries qui ne tirent une lumière plus ou moins complète de ses découvertes.

En raison de ces progrès incessants de la Chimie organique, comme science pure et comme science appliquée, la plupart des chimistes de l'Institut et des professeurs du Collége de France, dans l'ordre des sciences physiques et mathématiques, ont été frappés de l'utilité qu'il y aurait à instituer une chaire destinée à exposer cette science, non-seulement au point de vue des résultats acquis depuis longtemps et consacrés dans les programmes et dans les examens professionnels, mais à un point de vue progressif, de façon à saisir la science dans son développement actuel et en s'attachant de préférence aux découvertes et aux idées les plus nouvelles.

Ils ont pensé que c'était au Collége de France qu'une telle chaire devait être instituée. En effet, cet établissement est placé en dehors des exigences des programmes et des examens spéciaux. Dès sa fondation par François Ier, il a été destiné à représenter précisément les

sciences nouvelles, ou les parties des sciences trop récentes pour être introduites encore dans l'enseignement dogmatique des Écoles et des Facultés. Le propre du Collége de France, c'est d'exposer surtout les idées scientifiques au moment même de leur évolution. C'est ainsi qu'à titre de sciences nouvelles l'étude du grec et la culture antique y furent représentées lors de sa fondation; c'est ainsi que, depuis le commencement du XIXe siècle, le Collége de France a été le principal théâtre de la transformation opérée dans les études historiques et philologiques.

A ce titre, une chaire de Chimie organique, consacrée de préférence aux idées nouvelles qui s'agitent dans cette science, est éminemment dans la donnée générale du Collége de France.

Le ministre éclairé qui dirige l'Instruction publique, empressé à accueillir toute idée libérale et progressive, a pris l'initiative de l'exécution : il a institué dans cette enceinte un cours de Chimie organique, et il m'a fait l'honneur de confirmer le choix des professeurs en me confiant ce nouvel enseignement.

Un mot encore, Messieurs : j'ai un devoir, un devoir bien doux à remplir envers mon maître, M. Balard.

Parmi les professeurs qui ont demandé cette nouvelle création, il en est un dont la situation était particulière. M. Balard, en effet, professe la Chimie au Collége de France depuis quatorze ans; il a formé plusieurs générations de chimistes. Dans cette circonstance, ce que l'on demandait aurait pu paraître à quelque esprit jaloux un empiétement sur ses droits, car il s'agissait de dédoubler sa chaire. Mais loin de s'y opposer, par quelque crainte, peu fondée d'ailleurs, car vous connaissez tous sa parole facile et brillante et l'excellence de son enseignement;

loin de s'y opposer, M. Balard s'est empressé de prendre l'initiative de la demande, donnant ainsi une nouvelle preuve de ce dévouement à la science, de cette bienveillance généreuse que connaissent si bien tous ceux qui l'ont entendu, tous ceux qui ont été en rapport avec lui. Après avoir été son élève et son préparateur pendant dix ans, j'ai plus que personne le droit et le devoir de lui rendre un témoignage public!

Voilà, Messieurs, comment cette chaire a été instituée, quelle en est la destination.

Parlons maintenant du cours de cette année. Ce cours sera consacré à l'exposition des méthodes générales de synthèse en Chimie organique.

La Chimie organique a pour objet l'étude des matières contenues dans les êtres vivants. Elle peut être présentée sous deux points de vue, tous deux nécessaires et fondamentaux : au point de vue de l'analyse et au point de vue de la synthèse. Ces mots : *analyse* et *synthèse*, ont en Chimie une signification spéciale, singulièrement précise et plus complète que dans aucun autre ordre d'idées. En général, ces mots expriment des procédés logiques de l'esprit humain qui tantôt décompose une notion complexe en une suite de notions plus simples, tantôt et inversement reconstitue une notion générale à l'aide de tout un ensemble de notions particulières. Eh bien, changez le mot notion en celui de substance, et vous comprendrez ce que signifient, en Chimie, les mots *analyse* et *synthèse*. Ils représentent une action réelle, effective, sur la nature. Pour vous montrer toute l'importance de l'analyse et de la synthèse dans la philosophie naturelle, il suffira de rappeler l'analyse de l'eau, décomposée par l'expérience en hydrogène et en oxygène, et la synthèse de l'eau reconstituée, toujours par l'expérience et

non par une simple conception de l'esprit, à l'aide de ces deux éléments : double découverte qui a joué le plus grand rôle dans la constitution de la Chimie scientifique, il y a quatre-vingts ans.

En Chimie organique, l'analyse procède par deux degrés successifs : d'abord les principes immédiats, puis les éléments. Elle commence par démontrer que les êtres vivants sont formés par l'association et le mélange d'un nombre immense de principes immédiats définis, très-peu stables, très-facilement altérables sous l'influence de la chaleur et des agents ordinaires de la Chimie minérale. Ces principes si nombreux résultent presque tous de l'union de quatre éléments fondamentaux : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Opposez ce petit nombre des éléments des matières organiques à la multitude des principes immédiats qui en sont composés et au peu de stabilité de ces principes, et vous comprendrez aussitôt quelles difficultés s'opposent à la synthèse des matières organiques, et comment cette synthèse, envisagée d'une manière générale, est demeurée si longtemps controversée. Cependant la nature la réalise tous les jours sous nos yeux : chaque jour nous voyons les végétaux former leurs principes immédiats avec les éléments de l'eau et de l'acide carbonique, et les animaux engendrer de nouveaux principes par la métamorphose de ceux que les végétaux ont produits de toutes pièces.

Serait-il donc vrai que l'organisation exerce quelque influence sur les affinités chimiques exercées dans son sein, qu'elle seule ait la vertu de déterminer ces synthèses naturelles, opérant par des forces différentes de celles auxquelles a recours la Chimie minérale?

Buffon avait émis, au siècle dernier, une opinion encore plus radicale : il supposait qu'il existe une matière orga-

nique animée, universellement répandue dans les substances végétales et animales. Mais cette opinion fut renversée le jour où l'on démontra que les éléments chimiques des êtres organisés sont les mêmes que les éléments chimiques des êtres minéraux.

A cette première conception, grossière dans sa subtilité même, on substitua bientôt celle d'une action propre de la force vitale, intervenant pour modifier le jeu des affinités chimiques. Cette idée commença à être ébranlée le jour où Wöhler, en 1829, reproduisit artificiellement l'urée, c'est-à-dire un des principes immédiats les plus importants des animaux. Cependant cette première synthèse portait sur une substance très-simple; elle demeura presque isolée, malgré quelques belles expériences de M. Pelouze sur la transformation de l'acide cyanhydrique en acide formique, et de M. Kolbe sur la production du chlorure de carbone et de l'acide acétique au moyen du sulfure de carbone, à tel point que Berzélius pouvait encore écrire ces paroles en 1849 :

« Dans la nature vivante, les éléments paraissent obéir » à des lois tout autres que dans la nature inorganique.... » Si l'on parvenait à trouver la cause de cette différence, » on aurait la clef de la théorie de la Chimie organique; » mais cette théorie est tellement cachée, que nous » n'avons aucun espoir de la découvrir, du moins quant » à présent. » Et il ajoutait, faisant allusion à la reproduction de l'urée et à quelques travaux plus récents : « Quand même nous parviendrions avec le temps à pro» duire avec des corps inorganiques plusieurs substances » d'une composition analogue à celle des produits orga» niques, cette imitation incomplète est trop restreinte » pour que nous puissions espérer produire des corps » organiques, comme nous réussissons dans la plupart

» des cas à confirmer l'analyse des corps inorganiques en
» faisant leur synthèse. » Quelques années auparavant, Gerhardt avait écrit, dans un sens analogue, « que la for-
» mation des matières organiques dépendait de l'action
» mystérieuse de la force vitale, action opposée, en lutte
» continuelle avec celles que nous sommes habitués à
» regarder comme la cause des phénomènes chimiques
» ordinaires.... Je démontre, » disait-il encore en parlant de sa classification, « que le chimiste fait tout l'opposé
» de la nature vivante, qu'il brûle, détruit, opère par
» analyse; que la force vitale seule opère par synthèse,
» qu'elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chi-
» miques. »

Ces citations répondent à l'état de la science, il y a quinze ans; j'ai cru nécessaire de les faire, parce que les progrès une fois accomplis, les vérités démontrées paraissent si évidentes, que l'on croit les avoir toujours connues, oubliant souvent combien ces progrès sont récents et combien d'efforts il a fallu pour faire prévaloir un point de vue nouveau.

La science, en effet, depuis dix ans, a éprouvé un changement considérable : les idées sur la constitution des matières organiques et sur leur synthèse se sont profondément modifiées; les découvertes dans cet ordre ont été telles, qu'à l'heure présente il est peu de chimistes qui ne se préoccupent des questions de synthèse; elles ont été telles, que j'ai pu prendre pour sujet du cours de cette année les méthodes générales de synthèse en Chimie organique : là où il n'y avait que quelques faits épars et isolés, nous possédons aujourd'hui des méthodes générales. Les travaux de celui qui vous parle, la longue suite d'expériences par lesquelles il a réalisé la synthèse des corps gras neutres, la synthèse totale des

carbures d'hydrogène et des alcools les plus simples, alcools et carbures dont aucun n'avait été formé jusque-là avec les éléments; enfin l'ouvrage dans lequel il a formulé l'ensemble des problèmes de synthèse, réduits pour la première fois en un corps de doctrine, en mettant sous les yeux de tous le but qu'il s'agissait d'atteindre, les résultats déjà acquis, et la voie qu'il convenait de suivre pour aller plus loin, n'ont sans doute pas été sans influence sur cette évolution nouvelle de la Chimie organique.

Messieurs, voici le moment de vous signaler quelle est l'importance et le rôle de la synthèse en Chimie et particulièrement en Chimie organique. La synthèse, en effet, peut être envisagée, soit comme vérifiant l'analyse, soit comme donnant lieu à un nouvel ordre de problèmes réciproques à ceux de l'analyse, soit comme démontrant l'identité des forces qui régissent les phénomènes chimiques dans la nature minérale et dans la nature organique, soit enfin comme conduisant spécialement à la connaissance des lois générales qui régissent la formation des combinaisons chimiques.

La conséquence de la synthèse qui se présente d'abord, c'est la vérification des résultats de l'analyse. Toutes les fois que nous réussissons à reproduire un composé chimique, au moyen des éléments manifestés par l'analyse, nous acquérons la preuve que nous connaissons bien réellement ces éléments et leurs proportions, c'est-à-dire que l'analyse n'avait rien oublié. Mais c'est là la moindre des conséquences produites par les recherches synthétiques.

En effet, en généralisant ces recherches, nous sommes conduits à envisager la science et ses méthodes sous un point de vue nouveau. Tout un nouvel ordre de problèmes

prend ici naissance : ce sont les problèmes inverses. Il s'agit maintenant de recomposer tout ce qui a été décomposé, d'opposer à toute action, à toute métamorphose, l'action, la métamorphose réciproque. De là un point de vue général et fécond, applicable à l'ensemble de la Chimie organique. Les méthodes de la synthèse, dans leur opposition aux méthodes d'analyse, représentent, en quelque sorte, le calcul intégral opposé au calcul différentiel.

A un corps de méthodes générales de cette espèce, répond nécessairement tout un ordre d'idées scientifiques et philosophiques. En effet, en même temps que nous vérifions les analyses par les synthèses, en même temps que nous en déduisons la conception des problèmes inverses, nous arrivons à des notions d'un ordre extrêmement élevé, spécialement tirées de la synthèse. Les vues générales conçues par l'analyse sont toujours plus ou moins personnelles; elles ne s'imposent pas d'une manière nécessaire à l'esprit humain, tant qu'elles n'ont pas trouvé leur contrôle, c'est-à-dire démontré par la synthèse leur conformité avec la nature des choses, laquelle ne se plie point au gré de nos théories. C'est donc par la synthèse que nous reconnaissons que nous sommes parvenus aux lois mêmes qui régissent la composition des choses, et non à de pures conceptions de notre esprit, propres tout au plus à servir de base à des classifications artificielles.

La synthèse nous conduit également à la démonstration de cette vérité capitale, que les forces chimiques qui régissent la matière organique sont réellement et sans réserve les mêmes que celles qui régissent la matière minérale. Un tel résultat est acquis dès que l'on a prouvé que les dernières forces développent les mêmes effets que les premières et reproduisent les mêmes combinaisons : notion vraiment fondamentale et que l'analyse peut

faire pressentir, mais qu'elle est évidemment impuissante à établir. Ainsi, les lois chimiques qui régissent les substances organiques sont les mêmes que celles qui régissent les substances minérales. J'appelle votre attention sur la simplicité de ce résultat : il est conforme à cette tendance générale en vertu de laquelle les sciences se simplifient, à mesure qu'elles deviennent plus parfaites, et tendent de plus en plus à rendre compte des phénomènes encore inexpliqués par l'intervention des forces déjà connues. C'est ainsi que la Géologie s'efforce de représenter tous les changements du monde passé par le seul jeu des causes actuelles.

La synthèse, je viens de vous le dire, est spécialement propre à nous faire connaître les lois générales qui régissent les combinaisons chimiques. A ce point de vue elle offre une fécondité spéciale. En effet, tandis que l'analyse se borne nécessairement aux composés naturels et à leurs dérivés, la synthèse, procédant en vertu d'une loi génératrice, reproduit non-seulement les substances naturelles, qui sont des cas particuliers de cette loi, mais aussi une infinité d'autres substances qui n'auraient jamais existé dans la nature. Ainsi, par exemple, on connaissait par l'analyse quinze ou vingt corps gras neutres, extraits des végétaux et des animaux : la synthèse, après avoir découvert et établi la loi générale qui préside à leur composition, s'appuie sur cette loi même pour former aujourd'hui, non-seulement ces quinze ou vingt substances naturelles, mais près de deux cents millions de corps gras, obtenus par des méthodes prévues et dont les principales propriétés sont annoncées d'avance. Pour prendre un exemple plus hardi, si la Chimie réussit quelque jour à dépasser cette limite jusqu'ici infranchissable que lui opposent les corps réputés simples, si elle

parvient à les décomposer et à les recomposer à son gré, la loi générale de cette synthèse nous permettra sans doute de former, à côté des éléments actuels, une infinité d'éléments analogues. Le domaine où la synthèse exerce sa puissance créatrice est donc en quelque sorte plus grand que celui de la nature actuellement réalisée.

Terminons en vous disant en quelques mots comment nous procéderons dans l'exposition que nous allons faire devant vous.

Les corps organiques sont en général formés de quatre éléments : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote; nous montrerons comment on combine ces éléments deux à deux, trois à trois, quatre à quatre, de façon à reproduire les groupes généraux de substances organiques, tels que les carbures d'hydrogène, les alcools, les aldéhydes, les acides, les éthers, les alcalis et les amides. Nous nous attacherons surtout à former les premières séries de composés à l'aide des éléments, cette formation étant l'origine de toutes les autres. A ce point de vue, les carbures d'hydrogène, leur synthèse totale et leur condensation progressive fixeront particulièrement notre attention.

A côté des résultats acquis nous aurons soin de signaler les problèmes non résolus. Ce dernier point n'est pas le moins essentiel, car toute science est illimitée dans son objet; et il en est à plus forte raison ainsi de la Chimie organique, dont l'évolution, commencée il y a cinquante ans, continue encore à s'accomplir sous nos yeux. Les premières assises de l'édifice sont fondées; le premier étage, s'il m'est permis de m'exprimer ainsi, peut être regardé comme élevé par les efforts concourants de l'analyse et de la synthèse. Mais au delà il reste encore des problèmes capitaux dont la solution est à peine en-

tamée; je vous rappellerai, parmi ces *desiderata*, la formation des alcalis naturels et la connaissance de la constitution des matières albuminoïdes.

Dans l'exposition des résultats acquis nous nous attacherons à présenter les idées générales, plutôt que l'histoire individuelle des corps; mais nous en ferons l'application en reproduisant dans tous leurs détails les expériences elles-mêmes. En vous montrant ainsi comment ont été réalisées quelques-unes des découvertes les plus importantes dans l'ordre de la synthèse organique, en vous plaçant, pour ainsi dire, au centre même de la science, en rapprochant les idées générales de leur réalisation pratique, vous comprendrez mieux comment se font les découvertes, comment l'esprit humain procède pour accroître incessamment son trésor de vérités.

DEUXIÈME LEÇON.

(5 Février 1864.)

L'échelle de l'Analyse et l'échelle de la Synthèse.

SOMMAIRE. — Les substances organiques sont binaires, ternaires ou quaternaires. — Élimination de l'azote des substances azotées. — Élimination de l'oxygène des composés ternaires. — Condensations diverses des carbures d'hydrogène. — Leur décomposition méthodique. — Échelle de l'analyse.

Échelle de la synthèse. — Combinaisons du carbone et de l'hydrogène. — Synthèse du gaz oléfiant. — Réduction de l'eau et de l'acide carbonique. — Synthèse de l'acide formique. — Gaz des marais. — Sa transformation en carbures plus condensés.

Combinaisons des carbures d'hydrogène avec l'oxygène. — Synthèse des alcools : 1° par oxydation; 2° par hydratation. — Formation des aldéhydes, des acides, des éthers, etc.

Synthèse des matières azotées. — Dérivés nitriques et ammoniacaux. — Alcalis et amides. — Synthèse des corps sulfurés, etc. — Progrès futurs de la science.

Messieurs,

Quatre éléments, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, forment, par leur association, presque toutes les matières organiques. Ce fait résulte de l'analyse élémentaire de ces substances.

Les matières qui ne renferment que deux éléments sont, en général, des carbures d'hydrogène. Tantôt elles sont formées de carbone et d'hydrogène à équivalents égaux : telle est la série des carbures les plus importants de la Chimie organique; tantôt c'est le nombre d'équivalents de l'hydrogène qui domine; tantôt enfin, et ce cas se présente le plus souvent, c'est le nombre des équivalents du carbone qui est le plus considérable. Comme exemples de ces divers carbures, je citerai : dans la première série, le gaz oléfiant, C^4H^4; dans le second groupe, le gaz des

marais, C^2H^4 ; dans le dernier, la benzine, $C^{12}H^6$, l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, etc., etc.

Les matières formées de trois éléments peuvent se diviser en matières ternaires oxygénées et matières ternaires azotées.

Les matières ternaires oxygénées, c'est-à-dire formées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, sont de beaucoup les plus nombreuses.

Tels sont les alcools, les corps gras neutres et acides, l'acide acétique, l'essence d'amandes amères, etc., etc. Quelquefois les trois éléments sont combinés à équivalents égaux, dans le sucre de raisin, $C^{12}H^{12}O^{12}$, et l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, par exemple. Mais le plus souvent ils sont combinés dans des proportions différentes, soit que l'oxygène prédomine sur les autres éléments, comme dans l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$; soit, ce qui est le cas général, que le carbone et d'hydrogène soient prépondérants, comme dans l'alcool, l'éther, la stéarine, etc.

Les matières ternaires azotées, c'est-à-dire formées de carbone, d'hydrogène et d'azote, sont infiniment moins nombreuses que les précédentes. Parmi elles se trouvent l'aniline, $C^{12}H^7Az$, la nicotine, $C^{20}H^{14}Az^2$, etc.

Les matières organiques quaternaires, c'est-à-dire formées de quatre éléments, sont très-fréquemment d'origine animale. Ce groupe contient la fibrine, l'albumine, l'urée, l'acide urique, etc. Presque tous les alcalis végétaux viennent aussi s'y ranger.

Le nombre des substances organiques naturelles, qui restent comprises en dehors des groupes précédents, est extrêmement limité : citons cependant quelques principes qui renferment du soufre, tels que la taurine et la cystine; d'autres principes qui contiennent du phosphore, tels que l'acide dioléinophosphorique, l'une des matières

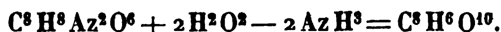
constitutives du système nerveux, etc. L'étude de ces corps ne modifie sur aucun point essentiel les considérations que nous allons développer relativement à l'analyse et à la synthèse des substances organiques.

Non-seulement l'analyse manifeste les quatre éléments principaux qui viennent d'être signalés comme les derniers produits de la décomposition radicale des matières organiques; mais cette même analyse, appliquée avec plus de ménagements, nous permet d'éliminer un à un ces quatre éléments dans une substance déterminée. Elle peut en effet enlever l'azote, puis l'oxygène, enfin séparer l'hydrogène et le carbone.

Cherchons d'abord à séparer l'azote et prenons pour démontrer ce premier mode de décomposition une matière organique quaternaire, telle que l'urée, $C^2H^4Az^2O^2$, ou l'asparagine, $C^8H^8Az^2O^6$.

Un principe de ce genre, chauffé en présence de la potasse, perd l'azote qu'il contient sous forme d'ammoniaque, substance que l'on reconnaît facilement à son action sur le papier de tournesol rouge. Voici l'expérience.

Cette élimination, opérée avec des précautions convenables, peut se faire sans qu'il y ait perte simultanée de carbone; exécutée méthodiquement, elle donne lieu à un nouveau principe ternaire, c'est-à-dire formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, mais exempt d'azote, et dans lequel l'ammoniaque enlevée à la substance primitive est remplacée par les éléments de l'eau. Ainsi l'urée fournit de l'acide carbonique, C^2O^4; l'asparagine produit de l'acide malique, $C^8H^6O^{10}$:



$$C^8H^8Az^2O^6 + 2H^2O^2 - 2AzH^3 = C^8H^6O^{10}.$$

Ce que je viens de dire s'applique également aux sub-

stances azotées ternaires, c'est-à-dire exemptes d'oxygène, et aux substances azotées quaternaires.

Le problème de l'analyse se trouve dès lors simplifié et devient celui-ci : étant donnée une matière ternaire oxygénée, enlever l'oxygène, c'est-à-dire la transformer en une matière binaire.

On atteint un pareil résultat au moyen de diverses méthodes de réduction, parfaitement étudiées aujourd'hui, et qui permettent en général d'enlever tout l'oxygène contenu dans un corps, sans toucher à ses autres éléments, carbone et hydrogène.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse d'enlever l'oxygène à l'alcool, $C^4H^6O^2$. Nous y parviendrons par deux réactions successives, lesquelles constituent une méthode générale :

1° En faisant agir sur l'alcool un hydracide, et particulièrement l'acide iodhydrique, nous formerons de l'eau et de l'éther iodhydrique, C^4H^5I :



$$C^4H^6O^2 + HI = C^4H^5I + H^2O^2,$$

nouveau composé ternaire, plus facilement réductible que l'alcool.

2° En traitant maintenant l'éther iodhydrique par l'hydrogène naissant, dans certaines conditions, nous enlèverons l'iode et nous le remplacerons par de l'hydrogène :



$$C^4H^5I + H^2 = C^4H^6 + HI.$$

On obtient ainsi un carbure d'hydrogène, l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, qui représente l'alcool dont on a séparé l'oxygène.

Vous pourriez m'objecter que cette solution n'est point générale; en effet, l'alcool, $C^4H^6O^2$, est un corps peu oxygéné, comme sa formule l'indique. Mais ce que nous

venons d'effectuer avec l'alcool, nous le réalisons également avec des corps très-oxygénés. Voici, par exemple, la glycérine; c'est l'un des corps les plus oxygénés que l'on connaisse :

1° On fait agir sur cette glycérine, $C^6H^8O^6$, l'acide chlorhydrique, et l'on obtient de l'eau et de la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$:



$$C^6H^8O^6 + 3HCl = C^6H^5Cl^3 + 3H^2O^2.$$

2° Si maintenant, de même que nous l'avons fait tout à l'heure pour l'éther iodhydrique, nous traitons la trichlorhydrine par l'hydrogène naissant, nous lui enlevons les 3 équivalents de chlore qu'elle renferme et nous les remplaçons par 3 équivalents d'hydrogène :



$$C^6H^5Cl^3 + 6H = C^6H^8 + 3HCl.$$

Nous obtenons ainsi un carbure d'hydrogène, l'hydrure de propylène, C^6H^8, qui représente bien la glycérine dont on a séparé la totalité de l'oxygène, sans toucher ni au carbone ni à l'hydrogène.

Nous voyons donc que l'on peut en général enlever l'oxygène à toute combinaison ternaire oxygénée et la réduire à l'état de combinaison binaire. Nous sommes ainsi conduits à un carbure d'hydrogène, et ce carbure contient le plus souvent la même quantité de carbone et d'hydrogène que le composé primitif oxygéné. Ce carbure représente en définitive le produit de l'analyse méthodique de toute combinaison quaternaire, formée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, puisqu'il représente le terme de l'analyse des combinaisons ternaires qui dérivent de ces dernières substances. Tout est donc ramené aux carbures d'hydrogène, et tout y est ramené non par des raisonnements, *à priori*, non par des rappro-

chements de formules, trop souvent illusoires, mais par des décompositions réelles, fondées sur l'application de méthodes générales déterminées. Les carbures sont en quelque sorte les radicaux fondamentaux de tous les autres principes organiques.

C'est aux carbures que nous allons maintenant nous attaquer. On peut, en les soumettant à l'influence d'une température très-élevée, séparer en totalité leurs éléments et obtenir le carbone et l'hydrogène à l'état élémentaire. On complète ainsi l'analyse des matières organiques. Mais cette décomposition totale jette peu de lumière sur la constitution des carbures d'hydrogène. Au lieu d'opérer leur destruction d'un seul coup, il est préférable de la ménager par degrés successifs, en simplifiant peu à peu les combinaisons, avant d'opérer leur résolution totale en éléments.

Ces degrés successifs de la décomposition des carbures d'hydrogène sont, en effet, très-nombreux, et ils se distinguent par la diversité de leurs condensations.

Entrons dans quelques détails pour bien vous faire comprendre ce que signifie ce mot *condensation*.

Le gaz des marais, le plus simple des carbures d'hydrogène, a pour formule C^2H^4; cette formule correspond à son équivalent (16), elle représente 4 volumes, ce qui veut dire que 1 équivalent (16 grammes) de ce corps occupe un volume 4 fois aussi grand que 1 équivalent (8 grammes) d'oxygène gazeux. Comparons la condensation de ce premier carbure avec celle de quelques autres.

Le gaz oléfiant a pour formule $C^4H^4 = 4$ volumes, ce qui veut dire que 1 équivalent de ce corps (28 grammes) occupe un volume 4 fois aussi grand que 1 équivalent (8 grammes) d'oxygène, et le même volume que 1 équi-

valent (16 grammes) de gaz des marais. Un même volume renferme donc $6 \times 4 = 24$ parties de gaz oléfiant, et $6 \times 2 = 12$ parties de gaz des marais. Il résulte de là que 1 litre de gaz oléfiant contient 2 fois autant de carbone que 1 litre de gaz des marais. C'est précisément ce qu'expriment les formules de ces deux gaz, l'une, C^2H^4, renfermant 2 équivalents de carbone C^2, et l'autre, C^4H^4, 4 équivalents de carbone C^4 : le carbone est 2 fois aussi condensé dans le second carbure que dans le premier.

Passons à un troisième carbure, encore plus condensé, l'amylène, lequel a pour formule $C^{10}H^{10} = 4$ vol.; ce qui veut dire que 1 équivalent de vapeur d'amylène (70 grammes) occupe un volume 4 fois aussi grand que 1 équivalent (8 grammes) d'oxygène. A volumes égaux, la vapeur d'amylène (C^{10}) contient 60 parties de carbone, celle du gaz oléfiant 24, et celle du gaz des marais 12 parties; autrement dit, un volume de vapeur d'amylène contient $2\frac{1}{2}$ fois autant de carbone que le gaz oléfiant (C^4), 5 fois autant que le gaz des marais (C^2). De même l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$: à volumes égaux, la vapeur d'essence de térébenthine (C^{20}) contient 2 fois autant de carbone que la vapeur d'amylène (C^{10}), 5 fois autant que le gaz oléfiant (C^4), et 10 fois autant que le gaz des marais (C^2).

Si on range de cette façon, par ordre de condensation, les différents carbures d'hydrogène, on obtient une série régulière où les formules vont en se simplifiant, depuis les carbures les plus complexes jusqu'aux carbures les moins condensés.

Or cette échelle n'est pas simplement artificielle : elle représente l'ordre même suivant lequel on procède dans l'analyse méthodique des carbures d'hydrogène. En effet, étant donné un carbure d'hydrogène très-condensé, tel

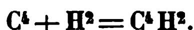
que l'essence de térébenthine, on peut le décomposer peu à peu, soit par l'action de la chaleur, soit en l'oxydant avec précaution, de façon à obtenir des composés moins riches en carbone. On peut ainsi obtenir d'abord des composés renfermant 18 équivalents de carbone; puis des composés qui en renferment 16 (acide téréphtalique, $C^{16}H^{6}O^{8}$, etc.); ensuite des composés qui en renferment 14 (benzylammine, $C^{14}H^{9}Az$), puis 12 (benzine, $C^{12}H^{6}$), puis 10, puis 8 (acide butyrique, $C^{8}H^{8}O^{4}$), puis 6, puis 4 équivalents (acide acétique, $C^{4}H^{4}O^{4}$), 2 enfin (gaz des marais, $C^{2}H^{4}$, chloroforme, $C^{2}HCl^{3}$, acide formique, $C^{2}H^{2}O^{4}$, acide carbonique, $C^{2}O^{4}$, etc.), ce qui est le terme extrême de la simplification. On enlève ainsi à la molécule primitive son carbone par équivalents successifs; on diminue graduellement, en suivant une échelle régulière, la condensation du carbone contenu, soit dans le corps primitif, soit dans ses dérivés.

En résumé, nous avons pris une substance organique renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, nous avons d'abord éliminé l'azote qu'elle renferme; et nous avons obtenu un nouveau principe, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; puis nous avons séparé l'oxygène, toujours sans toucher au carbone, et nous avons produit un principe formé de carbone et d'hydrogène; enfin nous avons simplifié ce carbure d'hydrogène, de façon à le changer en des composés nouveaux renfermant moins de carbone sous le même volume, c'est-à-dire où le carbone est moins condensé; et nous avons simplifié par degrés cette condensation, jusqu'à revenir, soit aux éléments, soit à l'eau et à l'acide carbonique. Voilà ce que nous désignons sous le nom d'échelle d'analyse, ou plus spécialement d'échelle de combustion, dans le cas où nous procédons par oxydation.

En regard de cette échelle de l'analyse, nous allons maintenant nous proposer de placer une échelle inverse, l'échelle de la synthèse. Nous prendrons pour point de départ de la formation des matières organiques, les produits extrêmes de leur décomposition, soit le carbone et l'hydrogène, c'est-à-dire les éléments eux-mêmes, soit ces éléments complétement oxydés, c'est-à-dire l'eau et l'acide carbonique : dans ce dernier cas, nous procéderons comme le fait la nature elle-même dans les êtres vivants.

Examinons successivement ces deux marches synthétiques :

1° En partant du carbone et de l'hydrogène, on peut réaliser la combinaison directe de ces deux éléments, sous l'influence de l'arc voltaïque. On obtient ainsi l'acétylène :



$$C^4 + H^2 = C^4H^2.$$

Traité par l'hydrogène naissant, l'acétylène se change en gaz oléfiant :



$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Ces deux carbures étant obtenus, on peut, par des méthodes qui vont être indiquées, former les autres composés organiques. Mais auparavant il est nécessaire d'indiquer la seconde marche synthétique.

2° En partant des éléments oxydés, c'est-à-dire de l'eau et de l'acide carbonique, on transforme l'acide carbonique en oxyde de carbone :



$$C^2O^4 - O^2 = C^2O^2.$$

Cet oxyde, fixant les éléments de l'eau, donne l'acide formique :



$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4.$$

Au moyen de l'acide formique, on obtient le gaz des marais, C^2H^4, le plus simple de tous les carbures.

Soumis à certaines influences, le gaz des marais peut éprouver des condensations successives et produire divers carbures nouveaux, tels que :

L'acétylène, C^4H^2, et le gaz oléfiant, C^4H^4, dans lesquels le carbone est deux fois aussi condensé;

Le propylène, C^6H^6, dans lequel le carbone est trois fois aussi condensé;

La benzine, $C^{12}H^6$, où le carbone est six fois aussi condensé;

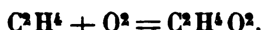
La naphtaline, $C^{20}H^8$, où le carbone est dix fois aussi condensé, etc.

Nous renversons donc ainsi l'échelle de la décomposition successive des carbures d'hydrogène; nous obtenons d'abord certains carbures simples au moyen des éléments, puis nous transformons ces premiers composés organiques en carbures de plus en plus condensés. Des résultats aussi fondamentaux peuvent être obtenus par des méthodes diverses, dont le nombre et la portée s'accroissent tous les jours. Au point de départ, c'est-à-dire en procédant des éléments, les ressources de la synthèse sont limitées par la grande stabilité des substances minérales qu'il s'agit de métamorphoser; mais les synthèses deviennent plus faciles, dès que l'on est arrivé à des composés organiques proprement dits. A mesure que l'on s'élève à des principes plus condensés, leur multitude croissante et leur mobilité fournissent aux efforts nouveaux de la synthèse des moyens d'action de plus en plus féconds et pour ainsi dire illimités.

Les carbures d'hydrogène étant obtenus, on peut reconstituer les corps ternaires par deux méthodes différentes, soit en fixant de l'oxygène, soit en fixant de l'eau

sur les carbures d'hydrogène. On réalise ces deux réactions par des artifices assez analogues à ceux employés en Chimie minérale. Voici des exemples de ces deux méthodes appliquées à la formation des alcools.

1° En oxydant le gaz des marais, C^2H^4, on obtient l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$:



$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

2° En fixant de l'eau sur le gaz oléfiant, C^4H^4, on obtient l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$:



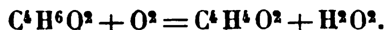
$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Tels sont les types des deux méthodes générales au moyen desquelles on peut, en partant des carbures d'hydrogène, obtenir les *alcools*. C'est là un nouveau pas, presque aussi décisif que le premier, car les alcools et les carbures d'hydrogène doivent être regardés comme les générateurs de presque toutes les matières organiques ternaires et quaternaires.

Poursuivons en effet la synthèse des matières organiques oxygénées. Nous y procéderons d'abord en oxydant les alcools, et cela par deux degrés successifs.

1° En enlevant aux alcools de l'hydrogène, sans addition d'oxygène, on obtient les *aldéhydes*, c'est-à-dire un nouveau groupe de composés propres à la Chimie organique.

Ainsi, en enlevant 2 équivalents d'hydrogène à l'alcool ordinaire (sous forme d'eau), on obtient l'aldéhyde ordinaire, $C^4H^4O^2$:



$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^2 + H^2O^2.$$

De même, l'alcool benzylique produit l'essence d'amandes amères ou aldéhyde benzoïque :



$$C^{14}H^8O^2 + O^2 = C^{14}H^6O^2 + H^2O^2.$$

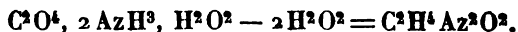
réagir sur les composés binaires et ternaires soit l'ammoniaque, soit les composés oxygénés de l'azote : d'où résultent deux séries différentes de composés. Ceux qui dérivent de l'ammoniaque sont les seuls qui aient leurs analogues ou leurs identiques dans la nature ; quant à ceux qui dérivent de l'acide nitrique, tous sont artificiels. Il est bon d'ajouter, toutefois, qu'au moyen de l'hydrogène naissant on peut passer de ceux-ci aux premiers.

Les corps dérivés de l'ammoniaque forment deux groupes : les *alcalis* et les *amides*.

Les alcalis, caractérisés par leur fonction chimique, dérivent en général de l'union de l'ammoniaque avec des matières oxygénées diverses, jouant le rôle d'alcools ou d'aldéhydes.

Les amides dérivent de l'union de l'ammoniaque avec les acides, ou avec des matières oxygénées jouant le rôle d'acides.

Afin de montrer comment peut être exécutée la synthèse de ces deux classes de corps, c'est-à-dire des alcalis et des amides, prenons pour exemple l'urée. Cette substance doit être considérée comme un alcali ou plutôt comme un amide. Elle dérive d'un sel ammoniacal privé des éléments de l'eau. L'urée, en effet, a pour formule $C^2H^4Az^2O^2$; c'est du carbonate neutre d'ammoniaque, moins de l'eau :



$$C^2O^4, 2\,AzH^3, H^2O^2 - 2\,H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2.$$

Pour effectuer la synthèse de l'urée, il faudra donc parvenir à combiner l'acide carbonique et l'ammoniaque avec séparation d'eau. Je crois devoir entrer dans quelques développements pour vous montrer comment on réalise dans la pratique l'application d'un principe général de synthèse.

que l'acide tartrique, $C^8H^6O^{12}$, etc., etc. En général, les acides organiques résultent de l'oxydation des alcools.

On voit par là comment, en partant des carbures, on peut obtenir les alcools, puis les aldéhydes et enfin les acides.

Ces trois classes ne comprennent pas encore toutes les substances organiques oxygénées. On produit, en effet, une multitude de composés ternaires en combinant entre elles les substances des divers groupes qui précèdent.

Ainsi, en faisant réagir les acides sur les alcools, on obtient les *éthers composés ;*

En combinant les alcools entre eux, on obtient les *éthers mixtes*, etc., etc.

En résumé, l'ensemble des composés ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, se trouve compris dans les groupes précédents : ce sont les groupes fondamentaux, et vous venez de voir de quels principes généraux leur synthèse peut être déduite.

Pour ne rien omettre d'essentiel, je dois dire cependant qu'il reste encore quelques groupes particuliers en dehors de ces groupes fondamentaux. Tels sont les corps pyrogénés, que j'ai réunis sous le nom de *phénols;* tels sont encore les *acétones*. Mais la synthèse de ces divers principes n'exige pas l'intervention d'idées nouvelles : elle s'effectue également au moyen des carbures d'hydrogène ou de leurs dérivés, toujours en vertu des mêmes notions générales.

Il reste à nous occuper de la synthèse des matières azotées.

Les méthodes employées pour fixer l'azote sur une substance organique sont au fond identiques à celles qui sont usitées en Chimie minérale ; elles consistent à faire

thodes synthétiques. Aussi n'est-il pas téméraire de prédire dès à présent que la réalisation de ces synthèses capitales pourra être obtenue à l'aide des mêmes idées générales, c'est-à-dire par la combinaison de l'ammoniaque avec certains principes oxygénés.

Ce qui vient d'être dit à l'occasion des alcalis organiques peut être répété à propos de tous ces corps d'origine animale, tels que l'albumine, la fibrine, l'osséine, etc., qui jouent un si grand rôle en Anatomie et en Physiologie. D'après leurs réactions on est fondé à considérer tous ces principes comme des amides; mais leur analyse est trop imparfaite pour que leur synthèse puisse être encore entreprise dans l'état actuel de nos connaissances.

Pour compléter, il nous reste à parler des substances qui renferment du soufre, du phosphore, etc. : leur production synthétique se rattache aux mêmes notions que celle des matières précédentes. Dans tous les cas, il suffit de faire réagir des composés minéraux très-simples et très-connus sur les principes organiques formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

En général, on obtiendra les corps qui contiennent du soufre en faisant réagir soit l'acide sulfhydrique, soit l'acide sulfurique, soit d'autres composés sulfurés minéraux, sur des substances oxygénées convenablement choisies. Soit la synthèse de l'essence de moutarde,



$$C^8H^5AzS^2.$$

On fait d'abord agir le sulfure de carbone sur l'ammoniaque, on obtient l'acide cyanique sulfuré (sulfocyanique), C^2AzHS^2; et cet acide, réagissant à son tour à l'état naissant sur l'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, produit l'essence de moutarde :



$$C^6H^6O^2 + C^2HAzS^2 - H^2O^2 = C^8H^5AzS^2.$$

De même, pour faire la synthèse de la taurine,



$$C^4H^7AzS^2O^6,$$

ou amide éthylénosulfurique, on fait d'abord agir l'acide sulfurique anhydre sur le gaz oléfiant ou sur l'alcool : on obtient ainsi l'acide éthylénosulfurique (iséthionique), $C^4H^6S^2O^8$. En faisant réagir ensuite cet acide sur l'ammoniaque, dans des conditions convenables, on obtient un amide qui n'est autre que la taurine :



$$C^4H^6S^2O^8 + AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^7AzS^2O^6.$$

C'est ainsi que nous réussissons à effectuer la reproduction des substances organiques, par voie de combinaisons successives, après avoir étudié leurs décompositions; c'est ainsi que nous opposons à l'échelle d'analyse l'échelle réciproque de la synthèse. Dans ce nouvel ordre de conquêtes scientifiques, un champ immense est déjà parcouru; un champ non moins vaste demeure encore ouvert. Les méthodes générales que nous venons de signaler ont été démontrées applicables à une multitude de reproductions de composés naturels, et nous ne saurions poser de limites à leurs progrès. Il reste sans doute beaucoup à faire encore; mais cet état de choses ne doit pas être regardé comme une condition d'infériorité : toute science en voie de développement soulève à chaque instant plus de problèmes qu'elle n'en résout. Telle est la condition de la Chimie organique : ce que je vous ai dit des alcalis végétaux et des corps albuminoïdes vous montre quels problèmes fondamentaux sont encore à l'étude.



TROISIÈME LEÇON.

(12 Février 1864.)

La constitution des corps.

SOMMAIRE. — La reproduction synthétique des composés naturels éclaire leur constitution.

De la constitution des corps au point de vue de la science positive. — Propriétés chimiques et physiques. — Composés secondaires. — Composés unitaires.

Messieurs,

Dans la précédente leçon, nous avons opposé l'échelle de synthèse à l'échelle de l'analyse. Nous avons formé d'abord les carbures d'hydrogène les plus simples avec les éléments, puis les autres carbures par la condensation de ceux-là; nous avons obtenu ensuite les alcools par l'oxydation des carbures ou par leur hydratation; les alcools déshydrogénés ont fourni les aldéhydes; les aldéhydes oxydés, à leur tour, ont produit les acides; enfin, la combinaison réciproque des corps de ces différents groupes a engendré les éthers. De là nous sommes passés à la synthèse des principes azotés, amides et alcalis, et nous les avons préparés par l'action de l'ammoniaque sur les principes exempts d'azote.

Les lignes générales de la synthèse organique se trouvent maintenant tracées devant vos yeux; il ne nous reste plus qu'à préciser le tableau, en vous exposant le développement des méthodes et des applications particulières. Mais avant d'entrer dans ce détail, il me paraît utile d'insister sur la lumière que la synthèse apporte

dans toute question relative à la constitution des principes organiques, soit naturels, soit artificiels.

Parlons d'abord des principes naturels.

La synthèse joue ici un rôle capital. Pour le prouver, il suffira de citer un exemple emprunté à l'histoire des corps gras naturels. Dans ses recherches classiques sur cet ordre de composés, M. Chevreul avait conclu en formulant deux hypothèses sur leur constitution, et sans se prononcer entre ces hypothèses : d'après l'une des hypothèses, la glycérine et les acides gras qui se retrouvent dans la plupart de leurs décompositions préexistent, dans un certain sens, au sein des corps générateurs. D'après l'autre hypothèse, au contraire, un corps gras neutre est formé directement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et ces trois éléments se partagent de diverses manières, suivant la nature des forces auxquelles le corps gras est soumis : la glycérine et l'acide gras prennent naissance dans certaines conditions; mais, dans des conditions différentes, on pourrait obtenir de tout autres composés, qui n'auraient rien de commun avec la glycérine et l'acide gras précédent.

Entre ces deux hypothèses, que l'analyse avait laissées indécises, la synthèse a prononcé. En même temps qu'elle a reproduit chaque corps gras naturel par la réunion de la glycérine et d'un acide gras correspondant, elle a décidé le problème de sa constitution, et elle l'a rattaché à une loi génératrice féconde en conséquences.

Ce qui fait le principal intérêt dans les reproductions de composés naturels effectuées jusqu'à présent, c'est qu'elles nous font connaître les affinités qui peuvent donner naissance à ces composés, et qu'elles ramènent le problème de leur constitution aux mêmes données que celui de la constitution des composés artificiels. Quelle

que soit l'origine chimique d'un corps qui se rencontre dans la nature, nous pouvons affirmer que sa formation doit dépendre des mêmes réactions fondamentales que nous employons pour le produire dans nos laboratoires. C'est ici une simple question de mécanique. Chacun sait que pour soulever un poids des moyens divers et en nombre infini peuvent être mis en œuvre : soit la chute d'un autre poids, ou celle d'une masse d'eau, soit l'effort d'une machine mue par le vent, par la vapeur, par l'électricité, soit encore l'effort d'un ressort, d'un homme ou d'un animal. Quelle que soit la diversité de ces procédés, c'est toujours un même phénomène mécanique qui se produit, et il se produit avec la même dépense de travail. De même en Chimie organique : des artifices très-divers peuvent être employés pour la formation d'un composé déterminé, soit dans les laboratoires, soit dans les êtres vivants; mais, quels que soient ces artifices, on réalise toujours la même action fondamentale, par le jeu d'affinités identiques.

La synthèse nous fait connaître les plus simples de ces artifices; elle affirme l'existence d'un principe commun qui se retrouve au fond de tous les procédés; elle fournit le moyen de remonter jusqu'à ce principe, et, dès qu'elle y est parvenue, c'est elle qui désigne les conditions nécessaires et déterminantes qui président à la formation des matières organiques naturelles. Ainsi, par exemple, la stéarine peut être obtenue par la combinaison directe de la glycérine et de l'acide stéarique. Quelle que soit la diversité des voies suivies pour former la stéarine, sa production artificielle se ramène toujours à cette même condition fondamentale : faire réagir la glycérine libre ou naissante sur l'acide stéarique libre ou naissant. C'est là une notion générale acquise par la synthèse, et elle se

présente avec un caractère de nécessité telle, qu'il nous est permis d'affirmer qu'elle s'applique également à la formation de la stéarine, et plus généralement à la formation des corps gras neutres, dans les êtres vivants. Toutes les fois qu'une substance de cette nature apparaît, on doit concevoir la préexistence ou la production simultanée de l'acide gras et de la glycérine générateurs. Il en est ici comme pour le phénomène mécanique que nous avons pris tout à l'heure comme terme de comparaison : quel que soit le mode employé pour soulever un poids, nous devons y retrouver les données qui résultent de l'étude directe des effets produits par la chute d'un poids identique.

En résumé, dans la formation des composés naturels, les conditions apparentes ont beau être changées, les affinités en vertu desquelles cette formation se produit sont les mêmes que dans nos laboratoires : le problème de la constitution des substances naturelles est le même que celui de la constitution des substances artificielles.

Examinons donc quelle lumière la synthèse peut fournir dans l'étude de la constitution des corps.

Mais d'abord que signifie ce mot : *constitution des corps?* C'est un mot souvent employé, mais qui n'a pas toujours reçu une signification précise. La constitution des corps peut être envisagée de deux manières :

1° Au point de vue de la science positive, c'est-à-dire des relations précises qui existent entre les faits;

2° Au point de vue de la science spéculative, c'est-à-dire des constructions imaginées par l'esprit humain pour se représenter les choses.

Au point de vue de la science positive, la constitution d'un corps exprime *l'ensemble des propriétés physiques et chimiques de ce corps ramenées aux relations les plus*

simples et les plus générales que l'expérience établisse.

Prenons un exemple pour préciser les idées. Soit l'éther benzoïque.

Nous représentons ce corps par la formule $C^{18}H^{10}O^{4}$; cette formule exprime un certain nombre de faits, à savoir : 1° que l'éther benzoïque est formé de trois éléments : carbone, hydrogène et oxygène; 2° que ces éléments sont entre eux dans certains rapports de poids; 3° que l'équivalent de l'éther benzoïque est égal à 150, c'est-à-dire que si l'on fait agir la potasse sur l'éther benzoïque, il faudra, pour que l'action soit complète, faire réagir sur 1 équivalent de potasse, KO, HO (47 parties), un poids d'éther benzoïque, $C^{18}H^{10}O^{4}$, égal à 150 parties. Voilà un certain nombre de faits fondamentaux dans l'histoire de l'éther benzoïque.

Procédons maintenant à une étude analytique plus approfondie de ce composé.

Faisons d'abord agir l'eau sur l'éther benzoïque : nous le décomposerons et nous obtiendrons de l'alcool et de l'acide benzoïque :



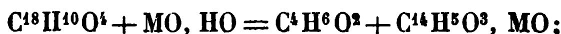
$$C^{18}H^{10}O^{4} + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{6}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Si, au lieu de l'eau, c'est la potasse que l'on fait agir, on obtient de l'alcool et du benzoate de potasse :



$$C^{18}H^{10}O^{4} + KO, HO = C^{4}H^{6}O^{2} + C^{14}H^{5}O^{3}, KO.$$

Si c'est un oxyde quelconque, on aura de l'alcool et un benzoate de cet oxyde :

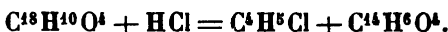


$$C^{18}H^{10}O^{4} + MO, HO = C^{4}H^{6}O^{2} + C^{14}H^{5}O^{3}, MO;$$

et il en sera de même dans une infinité de réactions analogues : toujours nous formerons de l'alcool et de l'acide benzoïque, ou quelqu'un de ses sels.

Au lieu des alcalis, faisons agir les acides, l'acide

chlorhydrique, par exemple, nous obtiendrons de l'acide benzoïque et de l'éther chlorhydrique :



$$C^{18}H^{10}O^{4} + HCl = C^{4}H^{5}Cl + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

L'acide benzoïque se retrouve ici, au même titre que dans l'action de l'eau et des alcalis. L'alcool s'y retrouve également, non pas libre, mais combiné avec le corps réagissant ; en effet l'éther chlorhydrique est précisément le produit de la réaction de l'alcool sur l'acide chlorhydrique :

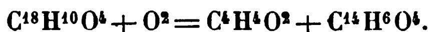


$$C^{4}H^{6}O^{2} + HCl = C^{4}H^{5}Cl + H^{2}O^{2}.$$

Nous observons donc en définitive les mêmes produits de décomposition, acide benzoïque et alcool, qu'avec l'eau et les oxydes. Avec les autres acides, on obtient des réactions complétement analogues.

Passons à des phénomènes d'un autre ordre.

Si l'on attaque ce même éther benzoïque par des corps oxydants, tels que l'acide chromique, l'acide nitrique, etc., on obtient d'abord, en ménageant l'action, de l'aldéhyde et de l'acide benzoïque :



$$C^{18}H^{10}O^{4} + O^{2} = C^{4}H^{4}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

L'acide benzoïque se retrouve ici. L'alcool a disparu; mais à sa place on a obtenu l'aldéhyde. Or, il ne pouvait en être autrement, car nous avons opéré dans des conditions où l'alcool, s'il existait, se changerait en aldéhyde.

L'oxydation est-elle plus énergique, on obtient les acides benzoïque et acétique :



$$C^{18}H^{10}O^{4} + O^{4} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

L'acide acétique répond encore à l'alcool, car il représente l'un des produits de son oxydation.

Si l'action est plus énergique encore, on obtient l'acide

benzoïque et l'acide oxalique, produit qui répond toujours à l'alcool et qui renferme le même nombre d'équivalents de carbone :



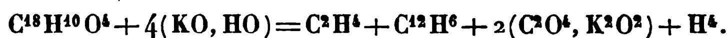
$$C^{18}H^{10}O^{4} + O^{6} = C^{4}H^{2}O^{8} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Pour continuer cette énumération des métamorphoses de l'éther benzoïque, opérons son oxydation au moyen d'un hydrate alcalin, c'est-à-dire par un procédé très-différent, nous obtenons cette fois un benzoate et un acétate. Ce sont précisément les mêmes acides que ci-dessus :



$$C^{18}H^{10}O^{4} + 2\,(KO,\ HO) = C^{4}H^{3}O^{3},\ KO + C^{14}H^{5}O^{3},\ KO + H^{4}.$$

Poussant plus loin encore la même réaction, nous arriverons au gaz des marais, corps dérivé des acétates, et par conséquent dérivé de l'alcool, et à la benzine, corps dérivé de l'acide benzoïque :



$$C^{18}H^{10}O^{4} + 4(KO, HO) = C^{2}H^{4} + C^{12}H^{6} + 2(C^{2}O^{4}, K^{2}O^{2}) + H^{4}.$$

En résumé, si nous examinons les réactions si diverses qui viennent d'être énumérés, nous voyons que dans toutes il y a production soit d'alcool et d'acide benzoïque, soit de certains corps engendrés par la décomposition de l'alcool et de l'acide benzoïque.

La constitution de l'éther benzoïque peut donc être représentée, au point de vue de l'analyse, en regardant ce corps comme une combinaison d'alcool et d'acide benzoïque, notion simple et qui répond à toutes les réactions.

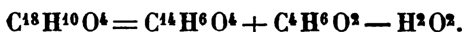
La synthèse fournit la preuve de cette hypothèse, car en faisant réagir les deux corps indiqués par l'analyse, l'alcool et l'acide benzoïque, on obtient l'éther benzoïque.

Non-seulement la synthèse démontre l'hypothèse spéciale fondée sur l'analyse de ce cas particulier, mais elle

procède en vertu d'une loi générale. En effet, l'alcool n'agit pas seulement sur l'acide benzoïque, mais il agit aussi sur tous les autres acides. Il s'unit à tous de la même manière, en formant des éthers composés. Bien plus : il en est de même, en général, de tous les acides à l'égard de tous les alcools. Voilà donc une notion nouvelle, une loi générale acquise par la synthèse.

Mais revenons à l'éther benzoïque, et précisons davantage les relations qui résultent des études précédentes. D'après les faits qui viennent d'être exposés, nous sommes fondés à dire que l'éther benzoïque est formé par l'union de l'alcool et de l'acide benzoïque, avec élimination d'eau.

Traduisons ce fait en formules, nous aurons l'équation suivante :



$$C^{18}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{6}O^{2} - H^{2}O^{2}.$$

C'est ce que nous appellerons une *équation génératrice* ou *équation de constitution.*

Cette équation résume de la façon la plus simple l'ensemble des réactions de l'éther benzoïque, tant au point de vue de l'analyse qu'au point de vue de la synthèse. Elle n'implique aucune hypothèse, car elle exprime simplement une relation déduite des faits constatés.

Or, voici de nouvelles conséquences qui s'y rattachent de la manière la plus directe. Cette relation s'étend non-seulement aux propriétés chimiques, mais aussi aux propriétés physiques de l'éther benzoïque, et elle conduit à prévoir tout un ensemble de propriétés générales, communes à tous les corps analogues, c'est-à-dire à tous les éthers. Elle représente, en effet, toutes les propriétés qui dépendent des masses relatives de l'alcool et de l'acide générateurs, comparés à l'éther qu'ils engendrent. Parmi

ces propriétés; les unes peuvent être prévues d'une manière rigoureuse, les autres approximativement.

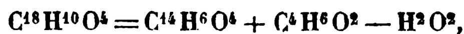
Commençons par la densité gazeuse. Le volume occupé par un poids d'acide benzoïque, correspondant à l'équivalent $C^{14}H^{6}O^{4}$, plus le volume occupé par un poids d'alcool correspondant à l'équivalent $C^{4}H^{6}O^{2}$, moins le volume occupé par un poids d'eau correspondant à $H^{2}O^{2}$, est précisément égal au volume occupé par un poids d'éther benzoïque correspondant à l'équivalent $C^{18}H^{10}O^{4}$.

Cette relation, rigoureusement vraie pour les corps précédents pris sous forme gazeuse, se retrouve également, mais avec un caractère approximatif, pour les mêmes corps pris à l'état liquide.

Les chaleurs spécifiques fournissent une application non moins remarquable des mêmes idées. En effet, la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer de 1 degré un poids donné d'éther benzoïque est à peu de chose près égale à celle qui est nécessaire pour échauffer de 1 degré les poids d'alcool et d'acide benzoïque qui l'ont formé, pourvu que l'on en retranche la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré le poids de l'eau éliminée dans l'acte de la combinaison.

Il en est de même de la quantité de chaleur produite par la combustion de l'éther benzoïque; elle est sensiblement égale à la somme des chaleurs de combustion de ses composants, acide et alcool : l'eau, corps complétement brûlé, n'entre pas ici en ligne de compte.

En résumé, la relation que nous avons établie en regardant l'éther benzoïque comme une combinaison d'acide benzoïque et d'alcool, et que nous avons formulée par l'équation génératrice



$$C^{18}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{6}O^{2} - H^{2}O^{2},$$

représente la constitution physique de l'éther benzoïque, aussi bien que sa constitution chimique. Elle est, d'ailleurs, indépendante de toute hypothèse sur l'arrangement intérieur des molécules.

Un développement semblable nous conduira à représenter d'une manière analogue la constitution de tous les éthers composés; celle des corps gras neutres pourra être également ramenée aux mêmes notions fondamentales. L'étude de tous ces corps conduit à résumer leurs propriétés, autrement dit à exprimer leur constitution, par une formule très-simple et très-nette, parce que tous ces corps sont susceptibles d'être décomposés et d'être reproduits d'une manière générale, suivant deux groupements distincts, qui se retrouvent dans les diverses réactions sous des formes identiques ou équivalentes. Le système entier de leurs propriétés physiques et chimiques se résume dans une relation unique et caractéristique qui exprime cette dualité : c'est ce que j'énonce en réunissant tous ces corps sous le nom de *composés secondaires*.

A côté de ces substances, il en existe d'autres, douées de propriétés fort différentes, et que je désigne sous le nom de *composés unitaires*. Il s'agit des corps qui peuvent être, soit décomposés, soit produits de différentes manières, dépourvues entre elles de tout lien général.

Soit, par exemple, le gaz oléfiant,



$$C^4H^4.$$

Décomposé par la chaleur dans certaines conditions, il donne de l'acétylène et de l'hydrogène :



$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2;$$

dans d'autres conditions, il donne du charbon et du gaz

des marais :



$$C^4H^4 = C^2H^4 + C^2;$$

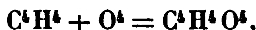
enfin, dans d'autres conditions encore, il donne du charbon et de l'hydrogène entièrement séparés :



$$C^4H^4 = C^4 + H^4.$$

Voilà trois décompositions du gaz oléfiant fort différentes les unes des autres.

Malgré la simplicité de ce composé, nous savons le transformer encore de bien d'autres manières. Ainsi, par exemple, en agissant par oxydation, on peut changer le gaz oléfiant en acide acétique :



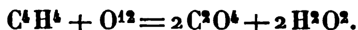
$$C^4H^4 + O^4 = C^4H^4O^4,$$

en acide oxalique :



$$C^4H^4 + O^{10} = C^4H^2O^8 + H^2O^2,$$

ou même, en poussant plus avant cette oxydation, en acide carbonique et en eau :



$$C^4H^4 + O^{12} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2.$$

Entre toutes ces réactions, on n'aperçoit aucun lien nécessaire, autre que celui qui résulte de la composition élémentaire du gaz oléfiant.

La même divergence existe au point de vue des propriétés physiques du gaz oléfiant, comparées à celles de ses dérivés. Pour me borner à une seule, il suffira de dire que la quantité de chaleur dégagée par la combustion de 1 équivalent de gaz oléfiant, $C^4H^4 = 28$ grammes, est fort différente de la quantité de chaleur dégagée par les poids réunis du gaz des marais, $C^2H^4 = 16$ grammes, et du carbone, $C^2 = 12$ grammes, qui résultent de sa décomposition.

Dans les cas de ce genre, l'analyse ne saurait nous

permettre de résumer tous ses résultats dans une relation commune de décomposition, exprimant la constitution du corps, comme nous avons pu le faire pour l'éther benzoïque; la synthèse ne nous avance pas davantage. A la vérité, la synthèse permet de reformer le gaz oléfiant avec les différents corps que nous venons d'obtenir par son analyse; mais elle atteint ce résultat par des procédés divers et sans nous laisser apercevoir aucune relation nécessaire et générale entre les différentes réactions qu'elle met en jeu.

Ces faits nous conduisent donc à partager les matières organiques en deux catégories bien distinctes :

1° Les composés secondaires, qui se scindent en plusieurs groupes déterminés, toujours les mêmes, et dont on peut admettre dans un certain sens la préexistence; car ces composés peuvent être reproduits par la combinaison des groupes communs qui se retrouvent dans toutes leurs réactions analytiques.

2° Les composés unitaires, qui se scindent au contraire en des corps divers, sans lien commun entre eux, et variables suivant les conditions dans lesquelles la scission s'est opérée. Leur synthèse s'effectue par des réactions aussi indépendantes les unes des autres que leur analyse.

Telle est la distinction que je crois devoir établir entre les composés organiques, et cette distinction capitale se reproduira sans cesse dans le cours de ces Leçons, parce qu'elle sert de pivot, pour ainsi dire, à toutes les expériences synthétiques.

QUATRIÈME LEÇON.

(16 Février 1864.)

Constitution des corps (suite et fin).

SOMMAIRE. — Des formules symboliques. — Leurs avantages et leurs imperfections. — Images des phénomènes exprimés par ces symboles.

La connaissance de la constitution des corps exige l'intervention de données dynamiques. — Des phénomènes produits au moment de la combinaison. — Image de ces phénomènes. — Progrès futurs de la science. — Rôle de la synthèse dans les études relatives à la constitution des corps.

Messieurs,

La constitution d'un corps représente, au point de vue de la science positive, l'ensemble des propriétés chiques et physiques de ce corps, ramenées aux relations les plus simples et les plus générales que l'expérience ait établies.

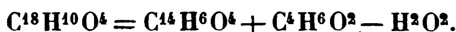
C'est ce que j'ai cherché à vous montrer par quelques exemples empruntés à l'étude des substances organiques. Maintenant, nous allons passer à un autre ordre de considérations, plus séduisantes à certains égards, mais qui ne présentent pas le même degré de certitude. En effet, les notions générales que j'ai exposées au point de vue de la science positive peuvent être résumées symboliquement avec beaucoup de brièveté et de clarté apparente : on y parvient à l'aide des *formules* dites *rationnelles*. Mais en retraçant le système de ces symboles, nous n'oublierons jamais de remonter jusqu'à leur signification première ; tout ce qu'ils ont de précision et de certitude repose sur la constitution positive des corps, telle qu'elle vient d'être définie.

Nous distinguerons les formules rationnelles, suivant

qu'elles s'appliquent aux composés unitaires ou aux composés secondaires. Appliquées aux composés unitaires, tels que le gaz oléfiant, les formules rationnelles me paraissent sans raison d'être et arbitraires, parce qu'elles ne répondent pas à une unité effective dans le principe des réactions. Pour ces corps, la formule représente uniquement l'équivalent; elle ne doit pas être scindée.

Mais il n'en est pas de même pour les composés secondaires. Nous avons vu, en effet, vous vous le rappelez, que parmi les nombreux composés de la Chimie organique, il existe une classe très-générale de corps, susceptibles d'être représentés dans leur formation, dans toutes leurs réactions, dans toutes leurs propriétés essentielles par l'association de deux composés plus simples. Nous avons exprimé cette association par une équation génératrice qui résume leur constitution. Tel est l'éther benzoïque. Ces corps sont les seuls qui puissent être représentés avec quelque rigueur par des formules dites rationnelles, capables de résumer à la fois leurs divers modes de formation et leurs divers modes de décomposition. Dans cette circonstance, en effet, on peut recourir à des formules rationnelles qui dérivent par voie d'abréviation de la réaction fondamentale, c'est-à-dire de l'équation génératrice.

Soit, par exemple, l'éther benzoïque; nous avons représenté sa constitution par l'équation suivante :



$$C^{18}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{6}O^{2} - H^{2}O^{2}.$$

Pour abréger cette équation, on supposera que l'acide benzoïque est exprimé par la formule



$$C^{14}H^{5}O^{3}, HO,$$

formule dans laquelle l'eau peut être remplacée par 1 équivalent d'un alcali ou d'un oxyde quelconque.

Nous pourrons, d'autre part, assimiler l'alcool à un hydrate alcalin, et le regarder comme l'hydrate d'oxyde d'éthyle, C^4H^5O, HO. L'éther benzoïque deviendra dès lors comparable à un sel et sera représenté par la formule rationnelle suivante :



$$C^4H^5O,\ C^{14}H^5O^3.$$

On peut aussi désigner l'éther benzoïque par cette autre formule rationnelle



$$C^{14}H^5(C^4H^5)O^4,$$

d'après laquelle on le considère comme de l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par le radical éthyle C^4H^5. D'autres systèmes de formules pourront encore être adoptés. Mais il ne faut jamais oublier que parmi toutes ces hypothèses une seule chose est réelle, c'est l'alcool ; quant à l'éthyle et à son oxyde, ce ne sont que des fictions derrière lesquelles il faut toujours voir l'alcool, si l'on raisonne avec rigueur.

Dans les cas de ce genre, tous les symboles sont bons, pourvu qu'ils désignent les groupes fondamentaux, et pourvu qu'ils ne soient pas plus compliqués que les équations qu'ils représentent d'une manière abrégée. Mais il faut toujours les prendre pour ce qu'ils sont, c'est-à-dire pour une convention plus ou moins commode, surtout au point de vue de l'enseignement, mais nécessairement incomplète. Cette dernière remarque doit être toujours présente à votre souvenir, à cause de cette tendance presque inévitable, en vertu de laquelle l'esprit humain substitue les abstractions aux réalités, ce qui

facilite le raisonnement, mais en risquant de mutiler la nature.

Pour mieux vous faire comprendre à quel point ces notations sont de pures conventions, qu'il est facile de trouver en défaut, nous allons rappeler les formules de quelques dérivés de la glycérine. La glycérine, $C^6H^8O^6$, peut se combiner avec les acides et former de nombreux composés, comparables aux éthers par leur formation et leur décomposition. Leur constitution s'exprimera avec toute rigueur par des équations génératrices analogues à celle de l'éther benzoïque. Telle est, par exemple, celle de la tribenzoycine ou éther tribenzoïque de la glycérine :



$$C^6H^8O^6 + 3\,C^{14}H^6O^4 - 3\,H^2O^2 = C^{48}H^{20}O^{12}.$$

La formule de la tribenzoycine peut être abrégée de la même manière que celle de l'éther benzoïque; on peut, par exemple, écrire



$$C^6H^5O^3,\ 3\,C^{14}H^5O^3.$$

Ici $C^6H^5O^3$ est l'oxyde de l'allyle, c'est-à-dire d'un radical C^6H^5, analogue à l'éthyle. On peut encore considérer la tribenzoycine comme formée par la réunion de 3 équivalents d'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, dans chacun desquels 1 équivalent d'hydrogène, H, est remplacé par ce même radical allyle, ce qui s'écrira de la manière snivante :



$$\left.\begin{matrix}(C^{14}H^5O^4)^3\\ C^6\,H^5\end{matrix}\right\}$$

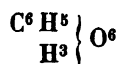
par comparaison avec



$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^4\\ H\end{matrix}\right\}.$$

Ou bien encore on regardera la tribenzoycine comme de la glycérine, dans laquelle trois équivalents d'hydrogène

sont remplacés par le radical de l'acide benzoïque ; c'est-à-dire que la glycérine étant représentée par le symbole



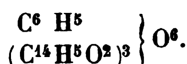
$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6$$

et l'acide benzoïque par le symbole



$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$$

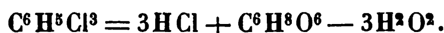
on écrira la tribenzoycine de la manière suivante :



$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ (C^{14}H^5O^2)^3 \end{matrix}\right\} O^6.$$

Ces formules peuvent être commodes dans plus d'une circonstance ; mais toutes les fois qu'on voudra raisonner sur le corps qu'elles représentent avec quelque rigueur et sans crainte d'erreur, on devra toujours en revenir à considérer, non les radicaux fictifs allyle et benzoyle, mais le corps réel, la glycérine.

De même, la constitution de la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$, ou éther trichlorhydrique de la glycérine, doit être représentée, si l'on ne veut faire aucune hypothèse, par l'équation génératrice



$$C^6H^5Cl^3 = 3HCl + C^6H^8O^6 - 3H^2O^2.$$

Si on préfère regarder la trichlorhydrine comme une combinaison du radical allyle, la formule suivante



$$(C^6H^5)Cl^3,$$

suffira. Elle exprime un trichlorure d'allyle.

Mais il se présente dans cette dernière notation un double inconvénient. D'une part, le mot *allyle* exprime non-seulement un radical fictif, mais aussi un carbure réellement existant : ce dernier carbure a bien réelle-

ment la propriété de se combiner au chlore, au brome, à l'iode, etc. Or l'expérience prouve que l'allyle ne reproduit ainsi ni la trichlorhydrine, ni aucun des composés glycériques, quoique son nom et sa formule aient été proposés après coup pour les représenter symboliquement. Il y a là une confusion grave entre les propriétés du corps symbolique et celles du corps réel, tous deux exprimés par la même formule et par le même nom.

Une autre difficulté se présente si l'on veut remplacer en général la glycérine par le radical allyle dans les raisonnements, comme il conviendrait de le faire si la notion symbolique était réellement équivalente à la notion expérimentale. En effet, il existe un certain nombre de combinaisons de la glycérine, analogues de tout point aux éthers précédents par leur mode de formation et par leurs réactions, dont la constitution positive est par conséquent la même; et cependant leurs formules sont telles, que l'existence de l'allyle ne peut plus y être supposée. Tel est, par exemple, le glycéride dichlorhydrique de la troisième espèce, composé que j'avais désigné à l'origine sous le nom d'épidichlorhydrine et qui répond à la formule



$$C^6H^4Cl^2.$$

Ce corps est produit en vertu de l'équation suivante:



$$C^6H^4Cl^2 = 2HCl + C^6H^8O^6 - 3H^2O^2.$$

Il régénère la glycérine dans les mêmes conditions où la trichlorhydrine la reproduit; cependant la composition de ce nouveau corps ne permet évidemment pas de construire sa formule au moyen du radical allyle.

Ces faits accusent bien réellement l'insuffisance des symboles et non quelque différence importante dans la

constitution des corps; en effet, les deux corps dont je parle sont formés au moyen de la glycérine et de l'acide chlorhydrique; dans les deux cas, il est possible de régénérer la glycérine et l'acide chlorhydrique, en soumettant ces deux éthers à des actions semblables. Leur constitution positive, soit au point de vue de l'analyse, soit au point de vue de la synthèse, doit donc être regardée comme la même.

Pour faire concevoir plus clairement ces notions un peu abstraites, substituons aux symboles des images matérielles correspondantes : de cette manière nous verrons mieux les cas dans lesquels les symboles sont applicables et ceux où ils sont défectueux. Envisageons toujours le même exemple, l'éther benzoïque. Supposons d'abord, conformément à la première formule dite rationnelle,



$$C^{14}H^5O^3, C^4H^5O,$$

que, dans la combinaison d'alcool et d'acide qui produit cet éther, une molécule d'eau soit séparée de l'alcool et une seconde molécule séparée de l'acide. Si nous imaginons la molécule d'alcool, $C^4H^6O^2$, représentée par la figure suivante,

C	C	H	H	H	O
C	C	H	H	H	O

et la molécule d'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, représentée par cette autre figure,

O	H	H	H	H	C	C	C	C	C	C	C
O	O	O	H	H	C	C	C	C	C	C	C

il est clair qu'après la soustraction d'une molécule d'eau à chacun de ces corps, les figures représentant les com–

posés transformés seront, pour l'alcool devenu oxyde d'éthyle,

C	C	H	H	H	O
C	C	H	H		

et pour l'acide benzoïque devenu acide benzoïque anhydre,

		H	H	H	C	C	C	C	C	C	C
O	O	O	H	H	C	C	C	C	C	C	C

Poussant plus loin notre fiction, nous serons conduits à représenter l'éther benzoïque par la réunion des deux dernières figures, dans lesquelles les deux molécules combinées seront en quelque sorte emboîtées et réunies l'une à l'autre :

C	C	H	H	H	O	H	H	H	C	C	C	C	C	C	C
C	C	H	H	O	O	O	H	H	C	C	C	C	C	C	C

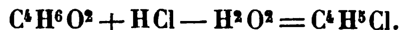
Voilà une première représentation figurée de la constitution d'un éther, telle qu'elle est supposée par la formule rationnelle



$$C^4H^5O,\ C^{14}H^5O^3.$$

Cette représentation est suffisante, tant qu'il ne s'agit que des éthers à oxacides, tous étant susceptibles d'être figurés d'une manière analogue à la précédente. Mais il n'en est pas de même des éthers à hydracides.

Soit en effet l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl; sa constitution positive est caractérisée par la formule suivante :



$$C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2 = C^4H^5Cl.$$

Ici nous ne pouvons pas construire comme ci-dessus,

au sein du composé, une figure représentant l'oxyde d'éthyle, puisque le corps que nous obtenons est dépourvu d'oxygène: il faut alors remonter jusqu'au radical éthyle.

Dans ces conditions, représentons l'alcool comme précédemment

C	C	H	H	H	O
C	C	H	H	H	O

et l'acide chlorhydrique par cette figure

H
Cl

Nous sommes forcés d'employer un arrangement différent de celui qui nous a servi tout à l'heure; nous enlèverons à l'alcool une molécule fictive HO^2, afin qu'il reste de l'éthyle

C	C	H	H	H
C	C	H	H	

Nous ôterons à l'acide chlorhydrique une molécule d'hydrogène : il reste une molécule de chlore

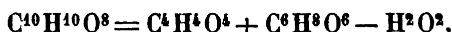
Cl

De cette façon nous pouvons arriver à la représentation de l'éther chlorhydrique : elle est exprimée par la figure suivante :

C	C	H	H	H
C	C	H	H	Cl

Vous voyez qu'il a fallu modifier la notation pour représenter le second composé. Cette seconde notation, plus compréhensive que la première, est suffisante pour les deux cas que nous avons envisagés, mais on pourrait, en continuant cette discussion sur d'autres composés, sur les combinaisons glycériques par exemple, montrer de nouveaux cas dans lesquels la seconde notation elle-même devient défectueuse.

En effet, dans la formule des composés les plus simples que la glycérine puisse contracter avec les oxacides, tels que la monostéarine et la monacétine,



$$C^{10}H^{10}O^{8} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2},$$

il suffit d'envisager, à la place de la glycérine, $C^{6}H^{8}O^{6}$, le résidu $C^{6}H^{7}O^{5}$, qui répond à la glycérine privée de 1 équivalent d'eau, et qui joue le même rôle que l'oxyde d'éthyle; nous obtiendrons ainsi le symbole suivant pour représenter la monacétine :



$$C^{4}H^{3}O^{3}, C^{6}H^{7}O^{5}.$$

Ce symbole suffit pour la plupart des glycérides monoacides; mais dans la formule des composés analogues à la diacétine,



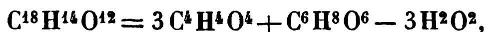
$$C^{14}H^{12}O^{10} = 2C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2H^{2}O,$$

il faut remonter jusqu'au résidu plus déshydraté, $C^{6}H^{6}O^{4}$:



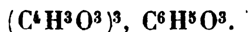
$$(C^{4}H^{3}O^{3})^{2}, C^{6}H^{6}O^{4};$$

dans celle des composés de l'ordre le plus élevé, c'est-à-dire des glycérides triacides, tels que la triacétine,



$$C^{18}H^{14}O^{12} = 3C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 3H^{2}O^{2},$$

nous irons plus loin encore et nous devrons recourir au résidu plus simple, $C^{6}H^{5}O^{3}$:



$$(C^{4}H^{3}O^{3})^{3}, C^{6}H^{5}O^{3}.$$

Bien plus, si nous voulons formuler les éthers dérivés des hydracides, tels que la monochlorhydrine, $C^6H^7ClO^4$, la dichlorhydrine, $C^6H^6Cl^2O^2$, la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$, nous devrons reculer sans cesse et recourir à de nouveaux résidus comparables à l'éthyle, tels que $C^6H^7O^4$; $C^6H^6O^2$; enfin C^6H^5. Ce dernier radical, qui convient dans les cas les plus généraux, et qui peut être substitué à tous les précédents, parce qu'il est plus simple, ne suffit pas encore à représenter toutes les séparations d'éléments qui peuvent avoir lieu dans la formation des combinaisons chlorhydriques de la glycérine, comme nous l'avons montré tout à l'heure, en parlant de l'épidichlorhydrine. Et cependant tous ces corps ont la même constitution positive, puisqu'ils sont représentés par des équations génératrices semblables et possèdent les mêmes propriétés et réactions fondamentales.

En général, un composé organique, en s'unissant avec un autre composé, peut perdre une portion de ses éléments, et se reconstituer ensuite par la fixation des éléments perdus. Mais le résidu, commun le plus souvent à un grand nombre de combinaisons secondaires, change cependant dans certaines autres : tels ou tels éléments variables de la molécule primitive pouvant être séparés, sans qu'elle perde la propriété de se reconstituer, dans des conditions comparables pour toutes les combinaisons secondaires qui en dérivent. La constitution positive des composés secondaires ainsi formés demeure la même, puisque les réactions sont les mêmes, alors que la variabilité des résidus ou radicaux fictifs oblige à faire varier les formules dites rationnelles. Quelles que puissent être les facilités qui résultent de leur emploi, elles ne représentent donc point en réalité d'une manière rigoureuse l'ensemble des réactions des corps, pas même au point de vue

pondéral. Quant aux autres propriétés exprimées par ce mot *constitution*, les formules actuelles sont encore bien plus éloignées de les représenter. Quelques développements sont ici nécessaires.

Jusqu'à présent nous ne nous sommes occupés que des considérations qui ont rapport aux équivalents, aux poids, aux volumes gazeux, etc.; en un mot nos formules et nos figures reposent presque exclusivement sur des considérations pondérales et purement statiques. Or, pour concevoir les propriétés actuelles d'un corps composé, il faut faire intervenir d'autres données qui dépendent des conditions dans lesquelles les corps se sont formés et des phénomènes qui ont eu lieu au moment de la combinaison.

Si nous combinons, par exemple, un principe tel que l'eau avec deux corps appartenant à une même classe, tels que la baryte et la magnésie, les phénomènes s'opéreront d'une manière bien différente : dans un des cas, réaction brusque, énergique, dégagement de chaleur énorme; dans l'autre cas, réaction lente et production de chaleur à peine sensible. A cette diversité dans les phénomènes de la combinaison répond une diversité non moins grande dans les changements auxquels elle donne naissance. Les corps formés peuvent avoir des formules correspondantes : mais l'eau sera retenue dans la baryte avec une énergie bien différente que dans la magnésie; le volume de la baryte anhydre aura éprouvé un tout autre changement que celui de magnésie; en un mot, les propriétés physiques et chimiques ont varié bien différemment, malgré la ressemblance des formules.

L'union du potassium avec l'oxygène, comparée à celle du cuivre ou de l'argent avec le même élément, donne lieu à des différences non moins frappantes. On

observe d'abord que les combinaisons s'effectuent avec une facilité très-inégale, l'oxyde d'argent ordinaire ne pouvant même pas être obtenu directement. Les quantités de chaleur produites sont extrêmement différentes. Si nous comparons en même temps les relations qui existent entre les propriétés physiques de chaque oxyde et celles de son métal, telles que densité, chaleur spécifique, etc., nous constatons des différences correspondantes à celles qui ont présidé aux deux combinaisons. Pour me borner à un seul caractère, il suffira de dire que le volume occupé par le potassium, K, est plus grand que le volume de l'hydrate de potasse, KO, HO, qui résulte de sa combinaison successive avec l'oxygène, puis avec l'eau. Le potassium a donc éprouvé une contraction énorme au moment de la combinaison. Le cuivre, l'argent surtout, n'offrent rien de comparable.

En résumé, le problème de la constitution d'un corps composé, c'est-à-dire des relations qui existent entre ses propriétés et celles de ses éléments, dépend non-seulement des poids des élémens qui se sont unis, non-seulement de la fonction chimique du corps résultant, mais aussi des phénomènes qui ont eu lieu au moment de la combinaison.

J'insiste sur ces faits, parce que je regarde comme capital de démontrer que nos formules pondérales, et à plus forte raison les symbolismes abrégés qu'on peut leur substituer, n'expriment réellement et solidement qu'une seule chose, des poids et des équivalents. Les notions de fonction chimique n'y peuvent être inscrites que très-imparfaitement. Quant à la constitution proprement dite, en dehors des relations pondérales, les formules n'en fournissent qu'une idée incomplète et mutilée, quels que soient les artifices employés dans leur arrangement. Pour

concevoir cette constitution, les notions statiques et les formules qui s'en déduisent ne suffisent pas, il faut faire intervenir des considérations dynamiques que nos formules actuelles n'expriment point; si l'on parvient un jour à résumer l'ensemble de ces notions par des signes, par suite de nouveaux progrès accomplis dans les théories générales de la Chimie, on peut affirmer que ces signes ne ressembleront en rien à ceux que nous employons aujourd'hui.

Pour vous représenter plus clairement le problème complet de la constitution des corps composés, je vais employer le même artifice que tout à l'heure : je vais essayer de figurer ce qui se passe dans la combinaison chimique, d'après les idées qu'il est permis de s'en former aujourd'hui.

Un corps, simple ou composé, peut être considéré comme constituant un certain système de particules matérielles, jouissant d'une masse déterminée, maintenues à distance les unes des autres et animées chacune de vitesses et de mouvements propres, mouvements de vibration, de rotation, de translation, etc.; certains de ces mouvements changent avec la température et diverses autres circonstances. C'est l'ensemble de ces mouvements qui caractérise le corps et qui détermine les effets de tout genre qu'il produira sur d'autres corps, sur nos sens en particulier.

Soit maintenant un deuxième corps, c'est-à-dire un second système de particules, caractérisées également par leur masse, la nature et la vitesse des mouvements dont elles sont animées. Pour qu'une action chimique, telle que la combinaison, ait lieu entre ces deux corps, il faut d'abord opérer le mélange des deux systèmes de particules qui les constituent. Il se présente alors deux cas,

que nous pouvons nous figurer de la manière suivante :

1° Les phases de leurs mouvements sont concordantes ou présentent une commune mesure;

2° Elles n'ont pas de commune mesure (1).

Dans ce dernier cas, elles ne pourront pas s'assembler en groupes complexes, tous identiques entre eux; c'est une condition qui semble exclure tout phénomène chimique proprement dit. Tel est le cas de l'oxygène et de l'azote mis en présence à la température ordinaire.

Si au contraire les phases des mouvements particulaires sont concordantes, ou si elles ont une commune mesure, les particules se réuniront deux à deux, ou bien une à deux, deux à trois, etc., en formant un nouveau système de particules complexes, animées de mouvements propres, les mêmes pour tous les groupes semblables, enfin caractérisées à la fois par leur masse, qui est la somme des masses composantes, et par la nature, la grandeur et la direction de leurs mouvements, qui sont la résultante de ceux dont étaient animées les particules composantes. Cependant, au moment où la combinaison a eu lieu, il s'est opéré certains chocs ou frottements, et par suite certaines pertes de force vive qui se traduisent par des dégagements de chaleur, d'électricité, voire même par des effets mécaniques de projection et de translation proprement dite, comme on l'observe dans le cas des corps détonants.

Si l'on s'attache à cette image des phénomènes de la combinaison chimique, on comprendra aussitôt que dans un corps composé les éléments n'existent plus, à proprement parler. Leurs masses sont conservées, mais non les mou-

(1) J'indique ces hypothèses pour fixer les idées, mais sans y attacher une valeur positive.

vements propres dont ils étaient animés, et qui étaient l'origine de la plupart de leurs propriétés. Dans l'acide chlorhydrique, par exemple, il n'y a plus ni chlore ni hydrogène, mais un système nouveau de particules, animé de mouvements nouveaux. De même, dans le gaz oléfiant, il n'y a plus ni carbone ni hydrogène; dans l'alcool, ni carbone, ni hydrogène, ni oxygène.

On ne saurait donc représenter la constitution d'un corps composé par de simples arrangements de formules, parce que la connaissance des éléments des corps ne suffit pas pour nous faire saisir les relations qui existent entre les mouvements des particules primitives et les mouvements des particules complexes qui en résultent : il faudrait tenir compte dans les symboles des changements survenus dans la vitesse et la direction des mouvements, et des pertes de force vive, sous forme de chaleur, d'électricité, etc., qui se sont effectuées au moment de la combinaison.

Les formules actuelles, de quelque façon qu'elles soient écrites, n'expriment en rien ce côté de la constitution des corps. Elles les représentent en quelque sorte à l'état statique, et non à l'état dynamique. Or, c'est par une pure abstraction que nous distinguons la matière des mouvements dont elle est animée. Ce sont là deux choses inséparables dans la réalité, et sans lesquelles on ne pourra jamais concevoir la constitution d'aucune substance simple ou composée.

Mais notre science est à cet égard encore bien peu avancée. Pour atteindre le but que nous signalons ici, il faudra découvrir des relations générales et nouvelles, dont le progrès est subordonné à cette grande théorie de l'équivalence mécanique des forces naturelles, récemment introduite dans les sciences physiques, et qui en trans-

forme aujourd'hui les notions fondamentales. En présence de l'avancement rapide de cette théorie, on peut également prévoir la transformation complète des notions générales de la Chimie. Alors, au lieu d'étudier, comme nous le faisons aujourd'hui, les réactions particulières de chaque substance individuelle, on étudiera les lois générales qui président aux réactions, et dont l'application comprend tous les cas particuliers, se rapprochant en cela des méthodes de recherche et d'enseignement usitées en Physique.

Dans de telles études relatives à la constitution des corps, le rôle de la synthèse n'est pas moins considérable que dans les applications physiologiques. En effet, non-seulement la synthèse démontre les relations pondérales et les générateurs des corps composés, mais son concours est nécessaire dès que l'on veut connaître ce qui se passe au moment de la formation des corps, précisément au même titre que le concours de l'analyse, pour démontrer les phénomènes produits au moment où les corps se détruisent. Or, la synthèse va plus loin que l'analyse comme instrument des études de cette nature, car elle nous offre le moyen de modifier à notre gré les conditions dans lesquelles s'effectuent les combinaisons, et de reproduire les mêmes phénomènes généraux sur des séries entières de composés, de façon à maintenir constantes, dans un certain nombre d'entre eux, tel ou tel genre de conditions que l'on veut étudier; puis à modifier graduellement ces conditions, en passant de certains composés à d'autres composés analogues. On fait ainsi varier une à une toutes les conditions capables de déterminer les relations entre les propriétés physiques et chimiques des corps. C'est la méthode la plus sûre pour étudier ces relations d'une manière rigoureuse.

CINQUIÈME LEÇON.

(19 Février 1864.)

Synthèse de l'acétylène par la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène. — Méthodes de contrôle.

SOMMAIRE. — Synthèse de l'acétylène par la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène. — Appareils. — Détails sur l'expérience. — Acétylure cuivreux. — Régénération de l'acétylène.

Conditions nécessaires pour donner à une synthèse le caractère démonstratif. — Pureté des matières premières. — Leur origine. — Application au charbon et à sa purification. — Le corps doit être isolé en nature.

L'acétylène est un corps intermédiaire entre les hydrures combustibles de la Chimie minérale et les autres carbures d'hydrogène.

Messieurs,

Nous avons tracé le tableau général des méthodes par lesquelles on peut réaliser la synthèse des principes organiques, et nous avons signalé les conséquences qui résultent de cette formation, relativement à la constitution des composés chimiques; il est maintenant nécessaire d'entrer dans le détail des expériences synthétiques, afin de vous montrer comment les vues générales prennent un caractère positif par leur réalisation particulière. Le sujet que nous abordons est immense; son développement comprend la Chimie organique tout entière. Il serait téméraire de prétendre le parcourir tout entier dans le cours de cette année. Nous nous bornerons à fixer par des démonstrations certaines notre point de départ, c'est-à-dire la synthèse des carbures d'hydrogène et celle des alcools, origine et fondement de toutes les autres.

On peut suivre deux marches différentes dans la syn-

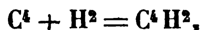
thèse des carbures d'hydrogène et plus généralement dans la synthèse des matières organiques :

1° On part des éléments, c'est-à-dire de l'hydrogène et du carbone;

2° On part de ces mêmes éléments complétement oxydés, c'est-à-dire de l'eau et de l'acide carbonique : cette dernière marche a ceci de remarquable qu'elle est comparable à celle que la nature emploie pour former les matières organiques dans les végétaux.

Nous nous occuperons aujourd'hui de la synthèse des carbures d'hydrogène effectuée au moyen des éléments.

Dans cet ordre d'expériences, la première consiste à former un carbure d'hydrogène, l'acétylène, par la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène,



$$C^4 + H^2 = C^4H^2,$$

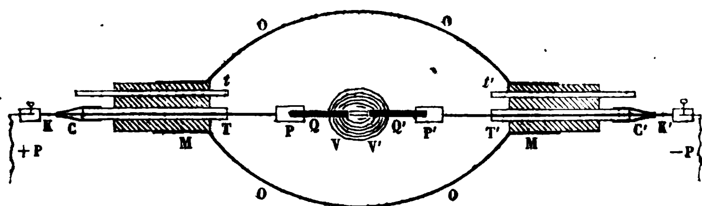
et cette synthèse sert de point de départ aux autres formations. Rien n'est plus facile que de la réaliser, quoique cette union directe ait été pendant longtemps regardée comme impossible.

On combine en effet l'hydrogène et le carbone, comme je l'ai prouvé, en les soumettant simultanément à l'influence de l'arc voltaïque. Il suffit de produire l'arc voltaïque entre deux pôles de carbone, au sein d'une atmosphère d'hydrogène.

Décrivons les appareils à l'aide desquels on effectue cette expérience remarquable. On produit la combinaison dans l'intérieur d'un vase de verre, connu généralement sous le nom *d'œuf électrique*. C'est un ballon à deux pointes, OOOO, ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution. Les extrémités du grand axe sont munies d'ouvertures, M, M, fermées par des bouchons. Chacun de ces bouchons porte deux trous, traversés par deux tubes

de verre. L'un des tubes, *t*, livre passage à l'hydrogène, l'autre tube, T, à un pôle de la pile, c'est-à-dire à une tige métallique ajustée avec le tube de verre à l'aide d'un tube de caoutchouc, C, et glissant dans ce tube à frottement doux, sans ouvrir cependant une communication entre l'intérieur du vase et l'atmosphère ambiante. L'extrémité extérieure de la tige métallique peut être liée à volonté, en K, avec un pôle de la pile + P. L'extrémité intérieure de cette même tige, P, supporte un crayon de charbon de cornue, Q.

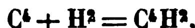
Voici le dessin de cet appareil.



On commence par chasser tout l'air contenu dans le ballon, à l'aide d'un courant rapide d'hydrogène pur, prolongé pendant un quart d'heure au moins : si l'on se bornait à le produire durant quelques minutes, l'air qui resterait pourrait former un mélange tonnant qui prendrait feu au moment où l'on établirait l'arc voltaïque.

L'œuf étant rempli d'hydrogène, on met les deux tiges métalliques en communication avec les pôles d'une pile formée de 50 éléments Bunsen environ; on rapproche les deux charbons jusqu'au contact, en faisant glisser les tiges qui les supportent, puis on les écarte faiblement, de manière à obtenir l'arc voltaïque, VV'. On a soin de rétablir cet arc, chaque fois qu'il s'interrompt par suite de l'usure des charbons.

L'acétylène prend aussitôt naissance,



$$C^4 + H^2 = C^4H^2,$$

dans la proportion de 10 à 12 centimètres cubes par minute, proportion considérable si vous faites attention à la petitesse de la surface du carbone échauffé par l'arc. La moitié du carbone perdu par les pôles se change en acétylène, l'autre moitié étant dispersée en poussière qui demeure adhérente aux parois du ballon.

L'acétylène se produit ici sous vos yeux; mais c'est un gaz invisible, il faut de nouvelles épreuves pour en démontrer l'existence. Pour y parvenir, on l'entraîne à mesure en continuant le courant d'hydrogène. Le gaz qui se dégage possède maintenant une odeur particulière; sa flamme est devenue plus éclairante; il donne, en brûlant, de l'eau et de l'acide carbonique. Mais ce sont là des caractères généraux; ils s'appliquent d'ailleurs à un mélange d'hydrogène et d'acétylène. Pour manifester plus spécialement la présence de l'acétylène et pour l'isoler, nous l'engagerons dans une combinaison insoluble et caractéristique, l'acétylure cuivreux. Nous obtiendrons en effet l'acétylure cuivreux, en faisant passer l'acétylène à travers une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal. Voici l'expérience : elle donne lieu à un précipité rouge de sang et dont la formation établit de la manière la plus nette celle de l'acétylène. Mais avant d'étudier spécialement ce précipité, je crois utile de vous donner quelques détails pratiques sur les substances employées dans cette expérience, afin qu'elle puisse être répétée au besoin par chacun de vous.

Voici comment on prépare le protochlorure de cuivre ammoniacal. On commence par dissoudre du bioxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique concentré, on intro-

duit dans la solution très-acide de bichlorure de cuivre ainsi obtenue un excès de tournure de cuivre et on maintient le tout à l'abri du contact de l'air. Au bout de quelques heures, la liqueur devient incolore, par suite de la transformation du bichlorure en protochlorure : une portion de ce dernier se dépose parfois sous la forme d'un sel blanc et cristallin. On ajoute à la liqueur de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord soit redissous. On obtient une liqueur qui serait incolore, si on était parvenu à éviter entièrement le contact de l'oxygène; mais cette condition, presque impossible à réaliser, n'est nullement nécessaire au succès de notre expérience. Aussi la liqueur est-elle, en général, colorée en bleu par une petite quantité de bioxyde de cuivre.

Le réactif ainsi préparé a la propriété de réagir sur l'acétylène, en développant un précipité rouge d'acétylure cuivreux. Je vous montre la réaction avec l'acétylène pur.

Quelques détails encore sur l'acétylure cuivreux, qui nous fournit l'un des éléments essentiels de notre démonstration. L'acétylure cuivreux, lorsqu'il vient d'être précipité, est un corps rouge de sang, en flocons légers et volumineux ayant pour composition C^4HCu^2 (1). C'est de l'acétylène, C^4H^2, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par un double équivalent de cuivre, de la même manière que 1 équivalent d'hydrogène de l'hydrogène sulfuré, HS, est remplacé par 2 équivalents de cuivre dans le sulfure cuivreux, Cu^2S.

La formule suivante explique la réaction qui le pro-

(1) Il renferme en outre une certaine quantité de protoxyde de cuivre, Cu^2O, dont il est inutile de tenir compte dans les explications qui suivent.

duit :



$$C^4H^2 + Cu^2Cl + AzH^3 = C^4HCu^2 + AzH^3, HCl.$$

Cette réaction est d'une sensibilité extraordinaire; aussi permet-elle de démontrer la présence de l'acétylène dans une multitude de mélanges gazeux, et particulièrement dans tous les gaz hydrocarbonés qui ont subi l'influence prolongée d'une température rouge. Soit, par exemple, le gaz de l'éclairage; il suffit de faire passer ce gaz pendant une minute ou deux dans le réactif, pour obtenir un précipité. La formation du précipité peut être manifestée sous une forme plus saisissante encore en remplissant de gaz de l'éclairage, par déplacement, un flacon sec d'un ou deux litre. On y introduit ensuite quelques centimètres cubes de réactif, on ferme le vase et on voit aussitôt se précipiter d'abondants flocons rouges qui tapissent les parois du flacon. Pour donner une idée de la sensibilité de cette réaction, il suffira de dire qu'un litre de gaz de l'éclairage contient tout au plus quelques dixièmes de centimètre cube d'acétylène. Aussi le protochlorure de cuivre ammoniacal nous fournit-il un moyen très-précieux pour recueillir et concentrer l'acétylène.

Il se prête d'ailleurs à sa régénération. En effet, si on traite l'acétylure cuivreux par l'acide chlorhydrique, on obtient de l'acétylène, de même qu'en traitant un sulfure par cet acide, on obtiendrait de l'hydrogène sulfuré :



$$C^4HCu^2 + HCl = Cu^2Cl + C^4H^2.$$

Revenons maintenant à notre expérience fondamentale. Vous voyez qu'après avoir fait réagir le carbone et l'hydrogène, sous l'influence de l'arc électrique, nous dirigeons les gaz dans des flacons laveurs contenant du protochlorure de cuivre ammoniacal. Nous obtenons aussitôt un précipité rouge d'acétylure cuivreux; ce pré-

cipité est extrêmement volumineux, ce qui rend la réaction plus apparente.

L'acétylène ainsi manifesté peut être reproduit dans un état de pureté absolue. En effet, après avoir continué l'expérience pendant quelque temps, on rassemble le précipité, on le lave et on le traite par l'acide chlorhydrique, en élevant un peu la température : on opère dans un appareil disposé pour recueillir sur le mercure le gaz qui se dégage ; on obtient ainsi l'acétylène pur. Comme ce gaz est assez précieux, il convient de remplir à l'avance d'acide carbonique l'appareil dans lequel on le produit; de cette manière on peut recueillir la totalité des gaz, sans en perdre une partie employée à balayer l'air des appareils. On absorbe ensuite l'acide carbonique au moyen de la potasse, et il reste l'acétylène pur et sans aucune perte.

Avant de poursuivre, il me paraît nécessaire de faire quelques remarques sur les procédés que nous avons mis en œuvre dans cette première recherche, afin de vous montrer que les découvertes ne reposent pas seulement sur l'énoncé de certains résultats que l'on affirme avoir obtenus, mais surtout sur l'appareil rigoureux d'une démonstration expérimentale, et sur l'examen critique des épreuves et procédés mis en œuvre, examen si usité au temps de Gay-Lussac et de Berzélius et aujourd'hui beaucoup trop délaissé.

Dans toute synthèse, pour que les résultats soient démonstratifs, on doit tenir compte de quatre choses essentielles :

1° La pureté des matières premières employées;

2° Leur origine;

3° La nécessité d'obtenir les corps en nature, et non leurs dérivés, ce qui est indispensable pour permettre d'en vérifier toutes les propriétés;

4° L'identité des caractères du composé artificiel avec ceux du composé naturel que l'on se propose de reproduire. Nous reviendrons plus tard sur ce dernier point; mais dans la synthèse de l'acétylène, qui nous occupe présentement, nous n'aurons pas à le discuter, l'acétylène étant un produit artificiel. Examinons donc les trois premiers points.

1° *Pureté des matières premières.* — Les raisons qui obligent à employer des matières premières pures sont diverses : les unes s'appliquent surtout au cas où les produits obtenus sont peu abondants, les autres concernent la possibilité des réactions.

Si, les matières premières étant impures, on n'obtient les produits nouveaux qu'en petite quantité, il devient alors fort difficile d'en établir la véritable origine et de discerner si les produits dérivent des matières principales ou de leurs impuretés. Citons quelques exemples des erreurs qui ont pu être commises en négligeant cette précaution. En distillant les sulfovinates, plusieurs expérimentateurs ont obtenu un carbure d'hydrogène qui offre la composition, le point d'ébullition, et sans doute aussi la condensation de l'amylène. Mais ce carbure a été obtenu en quantité si faible, que 5 kilogrammes de sulfovinate en ont produit à peine quelques grammes. L'origine d'un corps si peu abondant doit être tenue pour douteuse, en raison des impuretés contenues dans l'alcool employé. Ce corps, en effet, contenait probablement, comme il arrive toujours à moins de précautions spéciales, des traces d'alcool amylique. Or l'alcool amylique est une source naturelle d'amylène dans les réactions. Je signalerai bientôt d'autres cas de cette nature, en parlant de la purification du carbone.

Les impuretés des matières premières peuvent exercer

un autre genre d'influence, même sur les produits formés en quantités considérables. En effet, il arrive dans plusieurs cas que des matières étrangères mélangées avec d'autres corps, même en très-petite quantité, empêchent ou déterminent certaines réactions des substances les plus abondantes. Ainsi un mélange d'hydrogène et d'oxygène détone, lorsque ces gaz sont purs, sous l'influence de la mousse de platine; mais il suffit de quelques traces de certains carbures d'hydrogène, tels que le gaz oléfiant, pour empêcher la combinaison de se produire dans les mêmes conditions. Il arrive, au contraire, quelquefois, que des traces d'un corps étranger déterminent des réactions qui, sans lui, ne se fussent pas effectuées. Ainsi l'hydrogène phosphoré gazeux n'est pas spontanément inflammable au contact de l'air, s'il ne renferme aucune trace de phosphure liquide.

La pureté des matières premières est donc indispensable pour la certitude de synthèses.

2° L'*origine des matières premières* n'est pas non plus sans importance. En général, pour qu'une expérience de synthèse ait une signification absolue, il faut que les produits avec lesquels elle a été faite donnent lieu aux mêmes effets, quelle que soit l'origine de ces produits. Il faut spécialement éviter qu'ils résultent de la décomposition du corps même que l'on se propose de reconstituer. Autrement la synthèse n'offrirait plus qu'un caractère relatif et particulier, parce qu'elle tournerait dans une sorte de cercle vicieux. On connaît en effet bien des cas où telle substance provenant de la destruction d'un composé déterminé régénère beaucoup plus facilement ledit composé que lorsqu'elle provient de toute autre origine. Certains oxydes métalliques, par exemple, lorsqu'on les réduit par l'hydrogène à la température la plus basse pos-

sible, peuvent ensuite se régénérer spontanément sous l'influence de l'oxygène à la température ordinaire : les oxydes de cuivre et de fer sont dans ce cas.

Ces conditions de pureté et d'origine sont souvent très-difficiles à observer à l'égard des matières organiques. Elles le sont surtout dans le cas qui nous préoccupe : la formation des substances organiques au moyen des éléments. L'hydrogène à la vérité est facile à obtenir à l'état de pureté absolue; mais il n'en est pas de même du carbone. Cet élément se présente à nous, en général, sous forme de charbon (charbon de bois, coke, charbon des cornues): or les charbons sont tous en définitive d'origine organique. A ce titre, ils retiennent diverses impuretés. Si, par exemple, on chauffe dans un petit tube un fragment de charbon de bois, on voit s'en dégager un mélange de vapeur d'eau et de vapeurs empyreumatiques; ce n'est donc pas du carbone pur, mais un mélange de ce corps simple avec divers composés très-compliqués. Le charbon des cornues à gaz, qui résulte de la décomposition des carbures d'hydrogène à une haute température, renferme encore des traces de composés organiques; il contient de l'hydrogène; calciné fortement dans un tube de verre peu fusible, il répand une odeur qui rappelle le benjoin, très-faible à la vérité, mais qui, cependant, démontre à elle seule que ce charbon n'est pas pur. Les diverses espèces de charbons peuvent en outre contenir des cyanures, et des sels alcalins et métalliques.

Les erreurs causées par les impuretés du charbon sont nombreuses dans l'histoire de la science. En voici deux qui sont assez frappantes, et qui ont été reproduites dans plusieurs traités de Chimie.

En faisant passer de la vapeur d'eau sur du charbon, à une haute température, on obtient, dit-on, de l'oxyde de

carbone, de l'hydrogène et quelques centièmes de gaz des marais. Eh bien, la présence du gaz des marais est due aux impuretés du charbon. Si on reprend le même charbon qui a fourni ce gaz dans une expérience et si on le prive de l'hydrogène qui s'y trouve combiné, en employant un procédé signalé plus loin, on n'obtient plus que de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène purs; la présence du gaz des marais tenait donc uniquement à l'impureté du charbon.

Voici un autre exemple des erreurs qui peuvent être commises. Si l'on produit une série d'étincelles électriques, au moyen d'un appareil de Ruhmkorff, entre deux crayons de charbon de cornues et en présence de l'azote, on obtient une trace de cyanogène. Le carbone, a-t-on dit, se combine donc directement à l'azote. La production du cyanogène, ou plus exactement des vapeurs cyaniques, dans cette circonstance, est réelle; mais la conclusion que l'on en a déduite est fausse. En effet, le cyanogène tire ici son origine des cyanures alcalins et peut-être aussi des alcalis préexistants dans le charbon de cornues : il est accidentel. On peut le prouver de deux manières: en effet, d'une part, on obtient encore du cyanogène en faisant la même expérience dans l'hydrogène pur, en l'absence de l'azote; d'autre part, le charbon complétement purifié, avant d'être mis en présence de l'azote, ne fournit plus de composé cyanique.

Cette nécessité d'employer du carbone absolument pur étant établie, comment purifierons-nous le charbon que nous voulons faire réagir sur l'hydrogène libre? comment le débarrasserons-nous de l'hydrogène combiné, des cyanures et de toutes les matières organiques et salines qui peuvent le souiller?

Nous y parviendrons en suivant un procédé qui a été

indiqué par M. Dumas, et qui lui a servi dans ses recherches relatives à l'équivalent du carbone, lesquelles exigeaient que l'on opérât sur des échantillons d'origines fort diverses. Ce procédé consiste à soumettre le charbon à un courant de chlore sec, à la température du rouge blanc.

On place le charbon dans un tube de porcelaine que l'on chauffe jusqu'au rouge blanc, à l'aide d'un fourneau à réverbère, comme vous le voyez ici, tandis que l'on y fait passer un courant de chlore sec. Il se forme ainsi : avec l'hydrogène, de l'acide chlorhydrique ; avec les cyanures, du chlorure de cyanogène ou les produits de sa décomposition ; avec les métaux, des chlorures métalliques ; avec les oxydes alcalins et terreux, avec l'alumine, la silice, etc., de l'oxyde de carbone et des chlorures métalliques. Lorsque le charbon a été maintenu au rouge blanc, dans un courant de chlore sec, pendant quelques heures, il finit par se purifier complétement, parce que tous les chlorures que peuvent former les métaux et métalloïdes qu'il renferme, tels que les chlorures de potassium, de fer, d'aluminium, de silicium, de soufre, etc., sont volatils dans un courant gazeux à cette température.

Conformément à ces principes nous avons effectué la synthèse de l'acétylène au moyen de l'hydrogène pur et du carbone pur.

Reste la question d'origine. Le carbone fournit-il de l'acétylène, quelle que soit la source dont il provienne? Ce point est ici essentiel : en effet, le charbon provient en général de substances organiques, et il retient quelque chose de la structure de ces substances. Voici du charbon de bois : vous savez tous qu'il conserve quelque chose de la structure fibreuse et celluleuse du bois. On pourrait craindre que cet état physique spécial n'exerçât quelque influence pour déterminer les réactions, particulièrement

lorsqu'il s'agit de reconstituer synthétiquement les matières organiques. Cette influence, d'ailleurs, n'est pas purement fictive : je puis vous en citer un exemple. Le charbon de fusain, purifié par l'action du chlore, à la température du rouge blanc, puis mis en présence de l'acide nitrique ordinaire, à la température d'un bain-marie, se dissout peu à peu et produit une matière humoïde particulière. Or, dans les mêmes conditions, le charbon de cornue purifié ne s'attaque pas sensiblement.

C'est pourquoi j'ai cru devoir répéter la synthèse de l'acétylène avec du charbon purifié provenant de diverses origines, tel que charbon de cornues, charbon de fusain, etc. Or, dans tous les cas, l'expérience a toujours réussi : toujours le carbone, quelle qu'ait été son origine, a fourni de l'acétylène. L'expérience est donc à l'abri des objections relatives à l'origine spéciale des matières premières. Enfin, pour compléter la démonstration, elle a été réalisée également avec le graphite purifié, c'est-à-dire avec du carbone minéral et privé de toute espèce de structure organique.

Reste la troisième condition que nous avons reconnue nécessaire pour la rigueur des démonstrations synthétiques : *obtenir en nature et à l'état isolé le composé* sur lequel on raisonne.

Cette condition a été également remplie. Nous avons obtenu l'acétylène en nature, après avoir formé l'un de ses dérivés. Nous avons vu en effet comment, à la sortie de l'œuf électrique, il se dégage un mélange d'hydrogène et d'acétylène; faisant réagir sur ce mélange la solution de protochlorure de cuivre ammoniacal, nous avons isolé et emmagasiné, en quelque sorte, l'acétylène sous forme d'acétylure cuivreux. Enfin, en traitant l'acétylure cuivreux par l'acide chlorhydrique, nous l'avons régénéré à

l'état libre et pur. Voici le gaz ainsi reproduit sous vos yeux.

Il reste à vérifier, au moyen d'une contre-épreuve, que le gaz régénéré est bien celui qui était contenu dans l'œuf électrique et qui a précipité la solution cuivreuse. A cet effet, dans une éprouvette contenant l'acétylène régénéré, nous introduisons une petite quantité du réactif cuivreux, à l'aide d'une pipette courbe ; le gaz est immédiatement absorbé, et les parois de l'éprouvette restent tapissées d'une couche d'acétylure cuivreux d'un rouge vif.

Procédons à un examen plus développé de la substance ainsi obtenue et comparons ses propriétés avec celles de divers composés, les uns minéraux, les autres organiques.

Il est facile de prouver d'abord que ce gaz est bien un carbure d'hydrogène. En effet, il brûle, comme vous le voyez, au contact de l'air, en donnant un dépôt de charbon et une flamme très-éclairante; mélangé d'oxygène, il détone en produisant de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. Si d'ailleurs nous réalisons cette dernière expérience dans des conditions de mesure numérique, nous pouvons établir rigoureusement la composition et la formule de l'acétylène : C^4H^2.

Notre première synthèse se trouve donc ainsi fondée sur des preuves tout à fait rigoureuses.

Quoique nous n'ayons pas l'intention de faire ici l'histoire de chaque carbure d'hydrogène en particulier, préférant étudier les méthodes générales de synthèse, cependant il est nécessaire, pour mettre ces méthodes en pleine lumière, de nous occuper encore quelque temps de l'acétylène et de le comparer avec les substances organiques et minérales dont il se rapproche par ses propriétés. Nous allons donc montrer les analogies de ce gaz, d'une

part, avec les composés minéraux qui renferment de l'hydrogène; d'autre part, avec les substances organiques, et spécialement avec les autres carbures auxquels il peut donner naissance par sa métamorphose. Nous verrons ainsi que l'acétylène constitue vraiment, à ce double point de vue, le passage entre la Chimie minérale et la Chimie organique.

L'acétylène présente des analogies frappantes avec les composés qui résultent de l'union de l'hydrogène et des métalloïdes combustibles, tels que

l'hydrogène sulfuré. . . . . S^2H^2
l'hydrogène phosphoré. . . . . PH^3
l'hydrogène arsénié . . . . AzH^3
l'hydrogène silicé, etc.,
tous corps comparables à l'hydrogène carboné. . C^4H^2

Les affinités de ces corps, tous très-combustibles, s'exercent d'une manière particulière à l'égard des métaux. Il se produit ainsi, par voie directe ou par voie indirecte, des combinaisons dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par des métaux; deux catégories de corps prennent ainsi naissance.

Les uns, formés par les métaux alcalins et alcalino-terreux, décomposent l'eau avec dégagement d'un gaz renfermant l'hydrogène uni au métalloïde avec lequel le métal était combiné. Le phosphure de calcium, par exemple, au contact de l'eau, dégage de l'hydrogène phosphoré; l'arséniure de sodium, de l'hydrogène arsénié; le siliciure de magnésium, de l'hydrogène silicé. De même l'acétylure de calcium produit de l'acétylène, au contact de l'eau.

Les autres composés, engendrés par des métaux moins oxydables, sont insolubles dans l'eau et peuvent se former, lorsqu'on met les sels de ces métaux en présence des

hydrures que nous comparons à l'acétylène. Seulement ces nouveaux composés ne se forment pas tous par voie humide avec une égale facilité. Les sels de cuivre et d'argent se prêtent spécialement à leur production, comme le prouve non-seulement la production des sulfures de cuivre, d'argent, etc., mais la nature des précipités que les hydrogènes arsénié et phosphoré engendrent dans les solutions des mêmes métaux.

Or l'acétylène produit des composés métalliques analogues aux précédents : nous avons déjà vu l'un d'eux, l'acétylure cuivreux, prendre naissance par l'action de l'acétylène sur le protochlorure de cuivre ammoniacal. Nous obtiendrons un second composé du même ordre, en faisant passer un courant d'acétylène dans du nitrate d'argent ammoniacal; cet acétylure d'argent, que vous voyez se former sous vos yeux, est blanc jaunâtre, caséeux, comparable, à certains égards, au sulfure d'argent.

En résumé, les points de ressemblance sont nombreux entre l'acétylène et les hydrures des métalloïdes combustibles de la Chimie minérale.

A côté de ces analogies minérales de l'acétylène, il convient de relever ses analogies organiques. L'acétylène, en effet, n'est pas seul de son espèce en Chimie organique; il se place tout naturellement à côté des autres carbures d'hydrogène gazeux. Citons d'abord les composés que renferment la même quantité de carbone sous un même volume, et qui diffèrent seulement par la quantité d'hydrogène. Ces corps sont au nombre de deux : l'éthylène ou gaz oléfiant, et l'acétène ou hydrure d'éthylène. Ces deux corps, joints à l'acétylène, sont les seuls carbures simples qui renferment 4 équivalents de carbone dans leur formule.

L'acétylène, en effet, a pour formule . . . . . C^4H^2
l'éthylène. . . . . C^4H^4
et l'hydrure d'éthylène.. . . . . C^4H^6

Un litre de ces trois gaz renferme la même quantité de carbone ; mais l'hydrogène varie suivant des rapports multiples les uns des autres.

En effet,

1	litre d'acétylène contient........	1	litre d'hydrogène.
1	» d'éthylène contient.........	2	» »
1	» d'hydrure d'éthylène contient	3	» »

Dans ces substances, la condensation de l'hydrogène va donc en croissant d'une manière uniforme. Leur comparaison donne lieu à une remarque d'une haute importance. En effet, dans le troisième de ces carbures, le nombre des équivalents de l'hydrogène surpasse de deux unités celui du carbone. Or c'est là une limite qui n'est jamais dépassée : parmi les carbures d'hydrogène, les plus hydrogénés correspondent tous à la formule limite $C^{2n}H^{2n+2}$. D'ailleurs tous les autres composés organiques dérivent des carbures suivant certaines lois régulières. Vous voyez par là toute l'importance de ce rapport limite qui vient d'être signalé dès le début de nos synthèses : ce rapport, en définitive, règle la composition de toutes les matières organiques.

Nous venons d'établir un rapprochement entre la formule de l'acétylène et celles des autres carbures qui renferment le carbone dans un même état de condensation. Les relations qui existent entre ces trois carbures d'hydrogène ne sont pas simplement fondées sur des analogies de formules ; ce sont aussi des relations d'analyse et des relations de synthèse. En effet, tous ces corps peuvent être transformés à volonté les uns dans les autres. En

exposant ces métamorphoses dans la prochaine Leçon, nous prouverons que l'acétylène n'est pas un être isolé, mais le point de départ des séries fondamentales de la Chimie organique.

SIXIÈME LEÇON.

(23 Février 1864.)

Combinaison de l'hydrogène avec les carbures d'hydrogène.

SOMMAIRE. — Principe général fondé sur la réciprocité des réactions. — Transformation analytique de l'éthylène en acétylène. — Problème synthétique inverse.

Première méthode : addition directe de l'hydrogène sous l'influence de l'état naissant. — Application à l'acétylène. — On tire le carbure d'hydrogène d'un composé renfermant un métal. — Discussion des procédés. — Comment on isole l'éthylène en nature.

Deuxième méthode : addition d'un élément halogène ou autre, puis substitution par l'hydrogène naissant. — Formation du bromure d'éthylène. —

Messieurs,

Nous allons nous occuper aujourd'hui des méthodes générales au moyen desquelles on peut fixer l'hydrogène sur les carbures d'hydrogène.

Nous appliquerons ces méthodes à la série des trois carbures suivants :

Acétylène...............	C^4H^2;
Éthylène (gaz oléfiant) ...	C^4H^4;
Hydrure d'éthylène.......	C^4H^6.

Ces corps renferment tous trois, sous un même volume, la même quantité de carbone unie à des quantités croissantes d'hydrogène.

Nous allons former successivement ces divers composés en partant du premier d'entre eux, de l'acétylène, qui est le plus simple, le moins hydrogéné.

Montrons d'abord quelles notions servent de point de départ à nos méthodes.

Elles procèdent d'un principe général, la réciprocité

entre la synthèse et l'analyse. En vertu de ce principe, commençons par étudier la décomposition de ces carbures: nous en conclurons ensuite leur synthèse.

On peut décomposer les carbures les plus hydrogénés, tels que l'éthylène et l'hydrure d'éthylène, de différentes manières, de façon à les ramener à l'état d'acétylène.

On peut, par exemple, décomposer l'éthylène par la chaleur en le faisant passer dans un tube chauffé au rouge, comme vous le voyez ici. On obtient alors un mélange d'hydrogène et d'acétylène, sans parler de divers autres produits :



$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

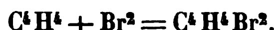
La présence de l'acétylène est manifestée très-facilement à l'aide du protochlorure de cuivre ammoniacal. La réaction qui a été opérée peut, en la simplifiant, être représentée par la formule suivante:



$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

Une réaction semblable aurait lieu sans doute au moyen de l'hydrure d'éthylène, C^4H^6; mais ce gaz a été peu étudié jusqu'ici.

Le même dédoublement de l'éthylène peut être obtenu à une température plus basse, en faisant intervenir des affinités spéciales, celles du chlore ou du brome, par exemple, pour l'hydrogène. L'opération s'effectue en deux temps. Faisant agir le brome sur le gaz oléfiant, on obtient d'abord le bromure d'éthylène, composé cristallisé et très-nettement défini :



$$C^4H^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2.$$

Le brome engagé dans la combinaison peut maintenant être séparé en enlevant les 2 équivalents d'hydrogène qui distinguent l'éthylène de l'acétylène.

En effet, faisant agir sur le bromure d'éthylène l'alcoolate de potasse, soit en une fois, soit en deux fois, on réussit à enlever, soit un à un, soit ensemble, 2 équivalents d'acide bromhydrique; c'est ainsi que, d'après les expériences de M. Sawitch et celles de M. Reboul, on obtient l'acétylène :



$$C^4H^4Br^2 - 2HBr = C^4H^2.$$

Nous arrivons par là au même résultat que tout à l'heure: ce qui montre la diversité des réactions que l'on peut mettre en usage pour arriver à un même but posé à l'avance, tel que la décomposition de l'éthylène en acétylène et hydrogène.

Il s'agit maintenant d'opérer la transformation réciproque, celle de l'acétylène en éthylène, puis en hydrure d'éthylène. Nous obtiendrons ainsi la synthèse totale de ces deux derniers carbures d'hydrogène, au moyen des éléments qui les constituent, et nous l'obtiendrons en nous conformant au principe général que nous avons indiqué, c'est-à-dire en effectuant les réactions inverses de celles que l'analyse a fait connaître : principe justifié, parce que les forces mises en jeu dans une décomposition sont précisément celles qu'il faut faire concourir à la recomposition, à la condition de renverser le jeu de ces forces.

C'est ainsi que les deux ordres de réactions, analytique et synthétique, offrent la même correspondance qui existe en Mathématiques entre les méthodes du calcul différentiel et celles du calcul intégral.

Le problème que nous nous posons, c'est-à-dire la fixation de l'hydrogène sur un carbure d'hydrogène, et plus généralement sur un composé organique quelconque, peut être résolu par deux méthodes différentes, savoir :

1° Addition directe de l'hydrogène, sous l'influence de l'état naissant;

2° Addition d'un élément halogène ou autre, puis substitution de cet élément par l'hydrogène naissant.

Nous appliquerons la première méthode à la transformation de l'acétylène en éthylène; la seconde nous servira plus tard à transformer l'éthylène lui-même en hydrure d'éthylène, C^4H^6.

Commençons par la première méthode. Dans le cas présent, il s'agit de fixer 2 équivalents d'hydrogène sur l'acétylène :



$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Nous ne pouvons le faire directement, parce que l'hydrogène ne manifeste guère ses affinités à l'état libre et dans les conditions ordinaires. C'est pourquoi nous aurons recours à cet artifice fort usité en Chimie minérale, qui consiste à faire réagir l'un sur l'autre, à l'état naissant, les corps que l'on veut combiner. Nous ferons donc réagir l'hydrogène naissant sur l'acétylène naissant. Voilà l'esprit général de la méthode: ses applications varieront suivant les cas.

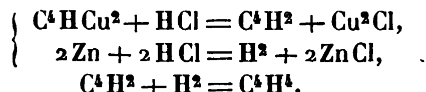
Pour obtenir l'acétylène naissant, nous avons une source tout naturellement indiquée, c'est l'acétylure de cuivre, C^4HCu^2, que nous pouvons formuler de la manière suivante C^4HȻu, pour mieux marquer ses analogies avec l'acétylène, C^4H^2. C'est un corps en effet qui diffère de l'acétylène en raison de la substitution d'une portion de l'hydrogène par un métal, c'est-à-dire par un corps plus facilement attaquable que l'hydrogène à basse température, et qui transporte dans ses combinaisons cette aptitude à entrer plus aisément en réaction.

Ici encore nous rencontrons une idée générale, sur

laquelle j'appelle votre attention. En effet, c'est un artifice très-usité, lorsque l'on veut faire entrer en action un carbure d'hydrogène, ou plus généralement un corps hydrogéné, de commencer par remplacer l'hydrogène par un élément plus actif dans les conditions ordinaires et qui se prête mieux aux doubles décompositions. Cet élément peut être un métal, comme dans le cas actuel; il peut être un corps halogène, comme nous le verrons tout à l'heure.

En somme, l'acétylure cuivreux nous fournira une source excellente d'acétylène naissant. Quant à l'hydrogène naissant, nous pourrions à la rigueur nous le procurer par tous les moyens usités en Chimie minérale; mais, parmi ces moyens, il en est quelques-uns qui donnent de meilleurs résultats et des produits plus purs. Nous allons chercher à les découvrir par une discussion convenable.

La première idée qui se présente, c'est de traiter le zinc par l'acide chlorhydrique, ou par tout autre acide étendu. Pour faire l'expérience, on mettrait en présence du zinc, l'acétylure cuivreux et un acide dilué : l'acide, réagissant d'une part sur le zinc, donnerait de l'hydrogène naissant; réagissant d'autre part sur l'acétylure cuivreux, il donnerait de l'acétylène naissant. L'acétylène et l'hydrogène se trouvant alors en présence dans les conditions voulues, leur combinaison doit avoir lieu. Les relations suivantes expliquent les réactions qui viennent d'être indiquées :



$$\left\{\begin{array}{l} C^4HCu^2 + HCl = C^4H^2 + Cu^2Cl, \\ 2Zn + 2HCl = H^2 + 2ZnCl, \end{array}\right.$$
$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Si on applique ce procédé, on obtient en réalité de

l'éthylène, C^4H^4; mais ce gaz est rendu impur par de grandes quantités d'hydrogène et d'acétylène libres. Ces deux gaz, en effet, se produisent par l'action directe de l'acide sur le zinc d'une part, sur l'acétylure de l'autre, c'est-à-dire en vertu de deux réactions indépendantes de la réaction principale que l'on recherche et qui ont lieu simultanément. Ce procédé ne peut donc être regardé que comme un procédé théorique; dans la pratique il doit être rejeté, la purification de l'éthylène, mêlé avec un énorme excès de gaz étranger, étant fort difficile.

Cherchons un meilleur moyen. Nous venons de voir que la décomposition de l'acétylure cuivreux par un acide offrait cet inconvénient de produire un excès d'acétylène libre; nous sommes dès lors conduits à obtenir l'hydrogène naissant dans une liqueur alcaline, peu ou point capable de décomposer l'acétylure. Les réactions que l'on pourrait employer à cette fin sont nombreuses; celle qui m'a donné les meilleurs résultats est l'action du zinc sur une solution concentrée d'ammoniaque.

Quelle est la nature de cette action? C'est ce qu'il faut déterminer d'abord. Le zinc décompose l'eau en présence de l'ammoniaque, parce qu'à l'affinité du métal pour l'oxygène de l'eau vient se joindre celle de l'ammoniaque pour l'oxyde de zinc. Cependant, quand les corps sont purs, l'action est très-lente à la température ordinaire; mais, à une température plus élevée, elle se développe.

Cette réaction peut être activée par différents moyens. En ajoutant un sel ammoniacal (chlorhydrate d'ammoniaque, carbonate d'ammoniaque, etc.), la réaction devient notablement plus active, l'oxyde de zinc produit se dissolvant très-facilement dans les sels ammoniacaux. On peut encore accélérer l'action en mélangeant avec un peu

de cuivre la tournure de zinc employée : dans cette circonstance, une petite quantité de cuivre se dissout, soit par une oxydation que l'air détermine, soit de toute autre manière; ce cuivre est bientôt reprécipité par le zinc et recouvre la surface du métal, comme vous le voyez dans le tube que je vous présente : le tout forme un couple voltaïque qui active très-sensiblement la décomposition de l'eau. J'insiste sur ce dernier phénomène, parce qu'il a lieu précisément dans la réaction du zinc et de l'ammoniaque sur l'acétylure cuivreux.

Pour faire un choix entre les divers artifices que je viens de vous exposer, on se guide d'après la considération suivante : plus l'action hydrogénante est lente, plus l'éthylène obtenu au moyen de l'acétylure est pur, bien entendu toujours à la condition d'opérer dans une liqueur alcaline.

La préférence que nous avons donnée à l'ammoniaque comme agent alcalin demande à être justifiée. En effet, au lieu de recourir à l'action du zinc sur l'ammoniaque pour décomposer l'eau, nous aurions pu produire l'hydrogène naissant dans une liqueur alcaline par d'autres procédés, par exemple en faisant agir une solution de potasse sur le zinc, ou bien encore en mettant en contact avec l'eau une certaine quantité d'amalgame de potassium ou de sodium; là encore nous aurions opéré dans des liqueurs alcalines, et opéré avec une lenteur méthodique. Mais ces réactions sont moins régulières que celles du zinc et de l'ammoniaque, lorsqu'on les effectue, comme nous devons le faire, en présence de l'acétylure de cuivre; en effet, il se forme une certaine quantité de protoxyde de cuivre, insoluble dans la potasse, et qui se précipite à la surface soit du zinc, soit de l'amalgame, suivant le corps mis en œuvre, phénomène accessoire qui

entrave l'opération. Les conditions sont bien plus favorables avec l'ammoniaque, parce qu'elle dissout non-seulement l'oxyde de zinc, mais aussi le protoxyde de cuivre.

Quelle que soit la minutie des détails que je viens de vous présenter, je les regarde comme n'étant pas inutiles, parce qu'ils vous montrent comment, étant donnée une méthode générale, on doit choisir entre tous ses modes d'application, à l'aide d'une discussion spéciale, de façon à se placer dans les conditions les plus favorables au succès de la réaction particulière dont on s'occupe.

Ceci posé, voici l'expérience annoncée : on introduit dans un ballon de la grenaille de zinc, de l'acétylure cuivreux et de l'ammoniaque, et on laisse réagir le tout à la température ordinaire : on obtient ainsi de l'éthylène en quantité considérable. Pour démontrer dans un cours la production du gaz, qui serait trop lente à la température ordinaire, on peut chauffer légèrement le ballon, au risque d'avoir un produit un peu moins pur. Le gaz obtenu renferme une grande quantité d'éthylène, C^4H^4. Il brûle, comme vous le voyez, avec une flamme éclairante, mais non fuligineuse, telle que celle de l'acétylène; il produit d'ailleurs, par sa combustion, de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. Ces épreuves doivent être complétées par l'analyse rigoureuse du gaz obtenu, car elles ne constituent pas une démonstration suffisante. En effet, nous avons établi ce principe que, pour qu'une synthèse soit probante, les corps doivent être obtenus en nature et isolés à l'état de pureté. Or le gaz que nous venons de préparer n'est pas de l'éthylène pur : il contient non-seulement de l'éthylène, mais aussi de l'hydrogène et même de l'acétylène, produit par substitution directe. Il est donc nécessaire d'isoler l'éthylène contenu dans un pareil mélange.

On parvient à un tel résultat en mettant en usage, d'une manière convenable, la solution de protochlorure de cuivre ammoniacal. Voici à quelles propriétés nous aurons recours. Ce réactif, que nous avons vu doué de la propriété d'absorber l'acétylène, en donnant de l'acétylure cuivreux, possède aussi celle de dissoudre l'éthylène, dans la proportion de 2 ou 3 volumes de gaz pour 1 volume du réactif liquide, suivant la concentration de la solution cuivreuse. Voici l'expérience : j'agite de l'éthylène avec du protochlorure de cuivre ammoniacal; vous voyez que le gaz se dissout, quoique la solution n'ait pas lieu en forte proportion : le liquide reste d'ailleurs transparent et ne laisse séparer aucune combinaison solide. Ce fait atteste une certaine affinité de l'éthylène pour le protochlorure de cuivre; mais cette affinité est moindre cependant que celle de l'acétylène, car elle ne va pas jusqu'à déterminer la séparation d'un composé défini. Une autre différence, et c'est celle que nous allons utiliser, peut être tirée de l'action de la chaleur. En effet, portons à l'ébullition une solution d'éthylène dans le protochlorure de cuivre ammoniacal, vous voyez tout le gaz s'en dégager aussitôt, comme cela aurait lieu pour une solution d'acide carbonique dans l'eau, par exemple. Au contraire, l'acétylure cuivreux porté à l'ébullition, dans la solution même où il s'est formé, ne dégage pas d'acétylène. En mettant à profit cette diversité dans les actions du chlorure cuivreux sur les deux carbures gazeux, il devient facile de les séparer l'un de l'autre et de purifier le gaz oléfiant obtenu tout à l'heure. Nous avons recueilli un mélange gazeux formé d'hydrogène, d'acétylène et de gaz oléfiant; nous l'agitons avec son volume de la solution cuivreuse. L'acétylène est précipité sous forme d'acétylure cuivreux; l'éthylène au contraire se dissout dans le

réactif, et le gaz qui reste, après un nouveau traitement par le même réactif, est de l'hydrogène pur. On sépare rapidement, par décantation, la solution de l'éthylène dans le chlorure cuivreux, on la place dans un petit ballon, muni d'un tube à dégagement, et on la porte à l'ébullition; on recueille le gaz qui se dégage : on obtient de l'éthylène pur. Nous recueillons le gaz sur l'eau, afin de le purifier de l'ammoniaque qu'il entraîne. Si l'on opérait sur le mercure, il faudrait agiter le gaz un moment avec des solutions acides.

De cette façon nous nous sommes conformés à notre principe : nous avons obtenu l'éthylène en nature; nous pouvons étudier ses propriétés et vérifier rigoureusement sa composition.

L'éthylène est un gaz très-important : bientôt nous nous occuperons spécialement de ses transformations et de ses dérivés qui sont le point de départ des séries fondamentales de la Chimie organique. Mais avant de nous occuper des nombreuses métamorphoses de l'éthylène, il est nécessaire d'en étudier une en particulier, celle par laquelle on complète la synthèse des carbures d'hydrogène qui renferment 4 équivalents de carbone dans leur formule.

Il s'agit de transformer l'éthylène, C^4H^4, en hydrure d'éthylène, C^4H^6, par la fixation de 2 nouveaux équivalents d'hydrogène. Ce sera d'ailleurs le terme de l'hydrogénation, puisque, dans aucun carbure, le nombre d'équivalents d'hydrogène ne dépasse pas de plus de 2 unités celui des équivalents du carbone.

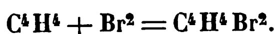
Ici encore nous ne pouvons parvenir au résultat directement, l'éthylène ne se combinant pas avec l'hydrogène libre. Nous devrons donc recourir à l'action de l'hydrogène naissant; mais avant de pouvoir l'employer, il faudra

faire intervenir un nouvel artifice, tout autre que celui qui nous a servi tout à l'heure et constituant la seconde méthode générale d'hydrogénation. Dans la première méthode nous avons opéré par addition; dans la seconde méthode, nous opérerons par substitution.

Nous combinerons d'abord l'éthylène, C^4H^4, avec un élément doué d'une affinité directe pour ce carbure, puis nous substituerons l'hydrogène à cet élément. C'est là, je le répète, une méthode générale, applicable à la fixation de la plupart des éléments sur un corps organique : nous en rencontrerons de nombreuses et fécondes applications.

Dans le cas présent, nous pouvons fixer sur l'éthylène un corps halogène quelconque, chlore, brome, iode; nous préférerons le brome pour la commodité des applications.

La combinaison du brome avec l'éthylène s'opère très-facilement: il suffit de faire passer un courant d'éthylène dans du brome pour voir ce gaz immédiatement absorbé: cette réaction, découverte par M. Balard, et que je reproduis sous vos yeux, donne naissance à un composé très-nettement défini, et formé par l'union des deux corps à volumes gazeux égaux :



$$C^4H^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2.$$

Le bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$, est un corps incolore, cristallisable en hiver, très-facilement fusible, et d'une odeur agréable.

On peut donner à cette expérience une forme qui rend plus frappante l'absorption de l'éthylène par le brome. Il suffit en effet, comme je le fais ici, d'introduire dans un flacon plein d'éthylène un petit tube rempli de brome, de boucher le flacon et d'agiter : le

... la transformation d'un composé ... entre le petit volume du brome ... et le volume considérable du ga... est en effet frappante. Il est facile de s'e... : 28 grammes d'éthylène C^4H^4 se com... 160 grammes de brome Br^2 : 1 litre de ... c'est-à-dire 1gr,2 environ, est donc absorbé p... grammes de brome, ce qui représente sensiblemen... centimètres cubes, la densité du brome étant voisi... 3 ; par conséquent, le brome absorbe 300 fois so... volume d'éthylène, et 1 litre d'éthylène ne produit guè... grammes de bromure.

Le bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$, est obtenu ; il fa... maintenant, pour effectuer la synthèse de l'hydru... d'éthylène, substituer l'hydrogène au brome, de façon ... obtenir l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, à la place du bro... mure de ce corps, $C^4H^4Br^2$. C'est ce que nous fero... dans la prochaine séance.

TIÈME LEÇON.

ÉVRIER 1864.)

ène avec les carbures d'hydrogène (suite).

ormation de l'éthylène en son hydrure. — Discussion pres à remplacer le brome par l'hydrogène. — Jeu des affi- s. — Décomposition de l'iodure d'éthylène par l'eau. — Mé- ctrices fondées sur l'emploi de l'iodure de potassium. rocédés opératoires. — La méthode des vases clos. — Conditions ales de temps, de température, de volatilité, de tensions gazeuses, qui nterviennent dans l'exécution pratique des réactions de la Chimie organique. — Description des appareils.

MESSIEURS,

Nous allons continuer l'exposition des méthodes à l'aide desquelles on fixe l'hydrogène sur les carbures d'hydrogène. Il s'agit aujourd'hui de fixer sur l'éthylène, C^4H^4, 2 équivalents d'hydrogène, de façon à obtenir l'hydrure d'éthylène, C^4H^6.

Pour y parvenir, nous avons commencé par combiner l'éthylène au brome, ce qui a fourni du bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$; il faut maintenant remplacer dans ce composé le brome par l'hydrogène.

Les artifices par lequels on atteint un pareil résultat dérivent toujours du principe général que nous avons posé, c'est-à-dire de l'action de l'hydrogène naissant; mais la suite des faits et des idées qui conduisent, à travers diverses tentatives plus ou moins imparfaites, jusqu'à une solution effective et complète du problème, présentent beaucoup d'intérêt, en raison du jour qu'elle jette sur le mécanisme expérimental des métamorphoses chimiques. En effet, nous allons voir comment on est amené d'abord à extraire l'hydrogène de l'eau, non par une affinité

brome s'étale sur les parois du vase en stries huileuses et colorées; un dégagement de chaleur se produit. Si maintenant je viens à ouvrir le flacon sur l'eau, le liquide s'y précipite violemment et indique ainsi que l'absorption a été complète. En même temps, on voit un liquide huileux se déposer au fond du flacon; c'est du bromure d'éthylène, coloré par l'excès de brome employé: il suffit de l'agiter avec une solution de potasse pour le décolorer et lui enlever le brome libre qui le souille. La vue de cette expérience suggère une remarque assez curieuse et très-propre à vous montrer le caractère des réactions opérées sur les gaz et les difficultés expérimentales que l'on rencontre souvent lorsque l'on se propose d'obtenir en quantités un peu notables et sous la forme liquide ou solide le produit de la transformation d'un composé gazeux. La différence entre le petit volume du brome introduit dans le flacon et le volume considérable du gaz qu'il a absorbé est en effet frappante. Il est facile de s'en rendre compte: 28 grammes d'éthylène (C^4H^4) se combinent avec 160 grammes de brome (Br^2): 1 litre de ce gaz, c'est-à-dire $1^{gr},2$ environ, est donc absorbé par 6 grammes de brome, ce qui représente sensiblement 2 centimètres cubes, la densité du brome étant voisine de 3; par conséquent, le brome absorbe 500 fois son volume d'éthylène, et 1 litre d'éthylène ne produit guère que 7 grammes de bromure.

Le bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$, est obtenu; il faut maintenant, pour effectuer la synthèse de l'hydrure d'éthylène, substituer l'hydrogène au brome, de façon à obtenir l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, à la place du bromure de ce corps, $C^4H^4Br^2$. C'est ce que nous ferons dans la prochaine séance.

SEPTIÈME LEÇON.

(26 Février 1864.)

Combinaison de l'hydrogène avec les carbures d'hydrogène (suite).

SOMMAIRE. — Transformation de l'éthylène en son hydrure. — Discussion des procédés propres à remplacer le brome par l'hydrogène. — Jeu des affinités complexes. — Décomposition de l'iodure d'éthylène par l'eau. — Méthodes réductrices fondées sur l'emploi de l'iodure de potassium.

Des procédés opératoires. — La méthode des vases clos. — Conditions générales de temps, de température, de volatilité, de tensions gazeuses, qui interviennent dans l'exécution pratique des réactions de la Chimie organique. — Description des appareils.

Messieurs,

Nous allons continuer l'exposition des méthodes à l'aide desquelles on fixe l'hydrogène sur les carbures d'hydrogène. Il s'agit aujourd'hui de fixer sur l'éthylène, C^4H^4, 2 équivalents d'hydrogène, de façon à obtenir l'hydrure d'éthylène, C^4H^6.

Pour y parvenir, nous avons commencé par combiner l'éthylène au brome, ce qui a fourni du bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$; il faut maintenant remplacer dans ce composé le brome par l'hydrogène.

Les artifices par lequels on atteint un pareil résultat dérivent toujours du principe général que nous avons posé, c'est-à-dire de l'action de l'hydrogène naissant; mais la suite des faits et des idées qui conduisent, à travers diverses tentatives plus ou moins imparfaites, jusqu'à une solution effective et complète du problème, présentent beaucoup d'intérêt, en raison du jour qu'elle jette sur le mécanisme expérimental des métamorphoses chimiques. En effet, nous allons voir comment on est amené d'abord à extraire l'hydrogène de l'eau, non par une affinité

simple et directe, mais par un jeu d'affinités complexes; puis comment, en cherchant à faciliter le jeu des affinités, on arrive à faire intervenir une action réductrice d'un ordre tout différent, l'action réductrice des combinaisons iodées. L'enchaînement des faits et des raisonnements que je vais vous présenter reproduit d'ailleurs la suite même des recherches que j'ai exécutées, il y a huit ans, sur les carbures d'hydrogène, à une époque où l'on connaissait à peine quelques exemples de réduction en Chimie organique.

Il s'agit de transformer le bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$, en hydrure, C^4H^6, par l'action de l'hydrogène naissant. La première idée qui se présente, c'est de tirer cet hydrogène de l'eau en la décomposant par un métal. Mais si nous traitons le bromure d'éthylène, soit par l'eau et le potassium, libre ou amalgamé, soit par le zinc et l'acide sulfurique étendu, nous n'obtenons rien à la température ordinaire. En opérant avec le zinc et l'eau à une température élevée, nous déplaçons 1 équivalent d'acide bromhydrique, sans substitution, et nous obtenons surtout de l'éthylène monobromé :



$$C^4H^4Br^2 = C^4H^3Br + HBr.$$

Le sodium pur, le zinc pur, ne fournissent pas non plus de bons résultats. Ainsi, les affinités mises en jeu dans ces expériences tendent à produire des composés d'un autre ordre que ceux que nous voulons obtenir.

Pour éviter cet inconvénient, il faut se servir d'un métal qui ne décompose pas l'eau par son affinité pour l'oxygène, cette affinité agissant isolément, mais qui puisse décomposer l'eau lorsqu'une seconde affinité, telle que celle de l'hydrogène pour le bromure d'éthylène, vient aider la première. On emploie alors une méthode ana-

logue à celle en vertu de laquelle on obtient en Chimie minérale les chlorures de bore et de silicium. Vous savez que le chlore et le charbon, pris isolément, n'agissent pas sur l'acide borique. Mais lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur un mélange de charbon et d'acide borique, on obtient du chlorure de bore et de l'oxyde de carbone; l'affinité du charbon pour l'oxygène, venant s'ajouter à celle du chlore pour le bore, détermine la réaction qui, sans ce concours de forces, n'aurait pas lieu. Voilà comment nous sommes amenés à employer le cuivre, métal qui, par sa seule affinité pour l'oxygène, ne décomposerait pas l'eau dans les conditions de l'expérience, mais qui, sous la double influence de cette affinité et de celle de l'hydrogène pour le bromure d'éthylène, détermine la réaction. L'action réductrice se produit en effet à une température comprise entre 200 et 300 degrés; elle donne lieu à une certaine quantité d'hydrure d'éthylène :



$$C^4H^4Br^2 + 8Cu + H^2O^2 = C^4H^6 + 2Cu^2Br + 2Cu^2O \text{ (1)}.$$

Toutefois cette action s'opère dans des circonstances peu favorables; non-seulement elle est très lente, mais nous rencontrons encore ici l'influence contraire des réactions simultanées. En effet, en même temps que le cuivre décompose l'eau par affinité complexe, on observe une action directe du cuivre sur le bromure d'éthylène, laquelle décompose le bromure sans substitution d'hydrogène; elle produit de l'éthylène et du bromure de cuivre :

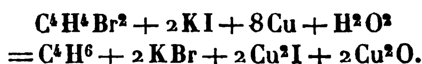


$$C^4H^4Br^2 + 4Cu = C^4H^4 + 2Cu^2Br.$$

Pour obtenir un produit pur, il faut donc recourir à de

(1) On suppose ici la formation de l'oxyde cuivreux; mais il est possible que la réaction donne lieu en réalité à de l'oxyde cuivrique, lequel se combinerait au bromure cuivreux; cela ne changerait rien à l'interprétation générale des phénomènes.

nouveaux artifices. Il faut faire intervenir un corps qui ait moins de tendance que le brome à rester uni à l'hydrogène, l'iode par exemple. L'acide iodhydrique est en effet moins stable que l'acide bromhydrique; la lumière suffit à le décomposer; le mercure en dégage immédiatement l'hydrogène; sous l'influence de l'acide sulfurique, il donne de l'iode et de l'acide sulfureux, etc. Ces réductions, si faciles avec l'acide iodhydrique, s'opèrent bien plus lentement et d'une manière moins prononcée avec l'acide bromhydrique. Nous sommes donc conduits à penser que nous obtiendrons une réaction meilleure avec l'iodure d'éthylène qu'avec le bromure; mais cet iodure étant très-peu stable à l'état libre, nous chercherons à l'obtenir sous forme naissante, ce qui est en général une condition favorable. Pour y parvenir, il suffit de faire agir sur le cuivre et sur l'eau, au lieu d'iodure d'éthylène libre, un mélange équivalent de bromure d'éthylène et d'iodure de potassium. En résumé, au système formé par le bromure d'éthylène, le cuivre et l'eau, nous ajouterons une certaine quantité d'iodure de potassium. La réaction est alors exprimée par la relation suivante, laquelle se déduit aisément de celle qui a été écrite plus haut (p. 99):



$$C^4H^4Br^2 + 2KI + 8Cu + H^2O^2$$
$$= C^4H^6 + 2KBr + 2Cu^2I + 2Cu^2O.$$

Cette réaction est en effet plus prompte; mais on obtient toujours une seconde action simultanée, une partie du bromure d'éthylène se décomposant directement avec formation d'éthylène.

Voici l'expérience réalisée. Pour l'effectuer, on a placé dans un tube en verre des quantités convenables de cuivre, de bromure d'éthylène, d'iodure de potassium et

d'eau; on a fait le vide et on a fermé le tube à la lampe. On a ensuite chauffé le tube pendant un temps convenable, à une température déterminée, à l'aide d'appareils sur lesquels nous reviendrons tout à l'heure.

Ouvrons un de ces tubes, en l'introduisant, la pointe en haut, dans une éprouvette pleine de mercure : le tube en s'élevant produit, contre l'extrémité de l'éprouvette, un léger choc qui brise sa pointe, effilée à l'avance : vous voyez aussitôt les gaz se dégager et remplir l'éprouvette. Ces gaz sont formés principalement par un mélange d'hydrure d'éthylène et d'éthylène : la production de ce dernier gaz s'explique par l'action directe du cuivre sur le bromure d'éthylène, comme il a été dit. Le plus souvent l'éthylène domine.

Reste à séparer ces deux gaz. On y parvient assez facilement, en utilisant la propriété que possède le brome d'absorber l'éthylène, à l'exclusion de l'hydrure d'éthylène. Comme le brome attaque le mercure, on doit, avant d'opérer, transporter le mélange gazeux sur la cuve à eau; on le transvase alors dans un flacon à l'émeri où l'on introduit ensuite, à l'aide d'un très-petit tube fermé par un bout, une certaine quantité de brome liquide. On bouche et on agite; le petit tube se vide; le brome entre en contact avec le gaz; la réaction a lieu, et si on laisse alors rentrer l'eau dans le flacon, vous voyez que le volume gazeux diminue dans une proportion considérable. On absorbe le brome en excès à l'aide de quelques fragments d'hydrate de potasse : il reste un gaz formé surtout par de l'hydrure d'éthylène, brûlant avec une flamme éclairante, mais plus pâle que celle de l'éthylène.

Il existe un second procédé, beaucoup plus parfait que le précédent, en ce qu'il donne du premier coup l'hydrure d'éthylène à peu près pur. Pour établir ce procédé, il faut

se servir des mêmes notions générales que précédemment : mais, dans ce cas particulier, le réducteur qu'il convient de préférer est le corps organique lui-même, c'est-à-dire l'éthylène contenu soit dans l'iodure, soit dans le bromure d'éthylène, ou plus exactement les éléments oxydables, carbone et hydrogène, contenus dans l'éthylène. En d'autres termes, si dans l'expérience précédente on supprime le cuivre, c'est-à-dire si l'on emploie seulement du bromure d'éthylène, de l'eau et de l'iodure de potassium, la réduction est plus complète, l'éthylène a moins de tendance à se régénérer et l'on obtient de l'hydrure d'éthylène presque pur.

Pour nous rendre compte de ce qui se passe dans cette circonstance, examinons d'abord une réaction plus simple, celle de l'iodure d'éthylène sur l'eau pure. Voici ces deux matières placées à l'avance dans un tube et chauffées à 275 degrés pendant une quinzaine d'heures. Le tube contient une matière dont la coloration brune montre à première vue que de l'iode a été mis en liberté. Ouvrons le tube comme précédemment, recueillons le gaz qui s'en dégage et mettons ce gaz en contact avec un fragment d'hydrate de potasse humecté : nous constatons que le volume diminue, par suite de l'absorption de l'acide carbonique. La diminution serait du quart du volume total, si l'on tenait compte du gaz qui est demeuré en dissolution dans l'eau contenue dans le tube. Le gaz restant est formé par l'hydrure d'éthylène presque pur, car son volume change à peine par l'action du brome. On vérifie d'ailleurs sa composition par une analyse eudiométrique rigoureuse.

La réduction qui s'est produite ici, pour être bien comprise, doit être regardée comme la résultante de plusieurs réactions, développées simultanément.

La réaction principale dérive de l'action de l'hydrogène naissant sur l'iodure d'éthylène, comme l'indique cette formule :



$$(1) \qquad C^4H^4I^2 + H^2 = C^4H^6 + I^2.$$

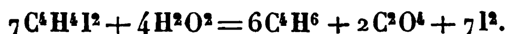
L'hydrogène naissant provient de la décomposition de l'eau par le carbone de l'iodure d'éthylène :



$$(2) \qquad C^4H^4I^2 + 4H^2O^2 = 6H^2 + 2C^2O^4 + I^2.$$

Il se forme ainsi de l'acide carbonique, aux dépens de l'oxygène de l'eau et du carbone de l'iodure d'éthylène; l'iode du dernier est mis en liberté; nous avons vu en effet que la présence de ce dernier corps dans le tube est manifeste; quant à l'hydrogène, il se porte sur l'éthylène et le transforme en hydrure.

Les formules précédentes, réunies en une seule, représentent le phénomène réel produit dans l'intérieur de nos tubes. Pour obtenir cette formule résultante, il suffit de remarquer que la réaction (2) exprime la décomposition de 1 équivalent d'éthylène et la formation de 12 équivalents d'hydrogène naissant, lesquels peuvent se fixer sur 6 autres équivalents d'éthylène. Il faut donc mettre en évidence dans l'équation ces 7 équivalents d'éthylène :



$$7C^4H^4I^2 + 4H^2O^2 = 6C^4H^6 + 2C^2O^4 + 7I^2.$$

D'après cette équation, les gaz produits doivent contenir le quart de leur volume environ d'acide carbonique et les trois quarts d'hydrure d'éthylène : c'est ce que l'expérience confirme, comme vous venez de le voir.

Au lieu d'employer dans cette réaction l'iodure d'éthylène, dont la préparation offre quelques difficultés, nous aurons généralement recours au bromure d'éthylène, et nous nous placerons dans des conditions où ce corps

puisse se transformer en iodure d'éthylène. En définitive nous introduirons dans nos tubes du bromure d'éthylène, de l'iodure de potassium et de l'eau, et nous obtiendrons, l'expérience le prouve, la même réaction que ci-dessus, c'est-à-dire la formation de l'hydrure d'éthylène.

Ces faits vous montrent comment, un principe étant posé, tel que celui de la réduction des composés bromurés par l'hydrogène naissant, on est conduit à le modifier peu à peu, dans ses applications, et à créer, par suite de tâtonnements et d'un empirisme méthodique, des procédés opératoires auxquels on ne serait pas arrivé du premier abord.

Le procédé d'hydrogénation que nous venons d'exposer à l'occasion de l'éthylène, se présente à nous avec un caractère de généralité. On peut, en l'employant, transformer les bromures, les iodures, et même, quoique plus difficilement, les chlorures des carbures d'hydrogène dans les hydrures de ces mêmes carbures.

Le bromure de propylène . . . . C^6H^6
chauffé avec l'eau et l'iodure de potassium, a
fourni l'hydrure de propylène. . . . . C^6H^8;
Le bromure de butylène. . . . . C^8H^8
a fourni l'hydrure de butylène. . . . . C^8H^{10}
etc.

La méthode générale étant ainsi développée par l'examen des réactions qui en sont la conséquence, j'ai encore une autre tâche à remplir. Il s'agit de vous montrer comment les notions abstraites prennent un corps par leur réalisation expérimentale; il s'agit en un mot de vous dire quels procédés pratiques nous mettons en œuvre, en vue de cette réalisation. L'exposition de ces procédés est d'autant plus intéressante qu'ils sont mis en jeu dans une infinité de réactions en Chimie organique. Leur ensemble

est compris parmi les applications de la *méthode des vases clos* ou scellés à la lampe, laquelle consiste essentiellement à effectuer les réactions dans un milieu artificiel, complétement isolé, et assujetti à des conditions spéciales. Profitons de ce que ces procédés se présentent ici à nous pour la première fois, pour les décrire, sinon dans le détail minutieux de toutes leurs applications, au moins dans leurs données les plus essentielles.

Dans l'exécution des expériences précédentes, les conditions que nous avons à remplir sont au nombre de quatre :

1° *Condition de température.* — Nous devons chauffer nos réactifs à une température déterminée.

2° *Condition de temps.* — Nous devons prolonger l'expérience pendant un temps plus ou moins long.

3° *Condition de volatilité.* — Il faut nous mettre en garde contre les inconvénients divers que peut entraîner la volatilisation des substances mises en présence.

4° *Condition de tension gazeuse.* — Certaines vapeurs et certains gaz permanents étant produits pendant les réactions, nous chercherons à nous mettre à l'abri des accidents qu'ils pourraient occasionner par leur pression, en même temps que nous nous placerons dans les conditions les plus favorables pour l'examen ultérieur de ces substances.

Nous allons discuter successivement ces quatre conditions générales et nous chercherons comment elles peuvent être satisfaites.

1° *Condition de température.* — La température ordinaire ne suffit pas pour produire les réactions qui nous occupent. Ainsi, l'iodure de potassium, l'eau et le bromure d'éthylène, mis en présence à froid, ne donnent lieu à aucun effet décisif, même au bout de plusieurs

mois. C'est là d'ailleurs un fait général ; la plupart des corps de la Chimie organique n'exercent point leurs affinités à la température ordinaire, surtout en ce qui concerne les oxydations ou les réductions. Il est donc nécessaire d'opérer à une température élevée.

Il ne faut pas cependant que cette élévation de température soit trop considérable. Elle ne doit presque jamais dépasser 400 degrés, les substances organiques étant détruites pour la plupart sous l'influence d'une chaleur aussi intense. Parfois même on ne peut dépasser 100 ou 150 degrés, sans décomposer certains produits, les produits de l'organisme animal et les sucres, par exemple. Mais en général les matières organiques, surtout celles qui sont volatiles sans décomposition, telles que les carbures, les alcools, les acides, les éthers, etc., peuvent être chauffées sans inconvénient entre 200 et 300 degrés. Ces températures activent leurs affinités au plus haut degré possible, sans amener cependant des destructions profondes.

Dans le cas qui nous occupe, la température la plus favorable est comprise entre 250 et 275 degrés.

2° *Condition de temps.* — Cette température doit être maintenue pendant un certain temps pour que la réaction s'effectue complétement.

En effet, les réactions organiques, en général, ne s'opèrent que peu à peu, et presque jamais instantanément. Par exemple, pour que l'action du cuivre sur le bromure d'éthylène soit complète, il faut que la température indiquée tout à l'heure soit maintenue pendant quarante-huit ou cinquante heures. Pour effectuer la même action, en présence de l'iodure de potassium, il ne faut plus que huit ou dix heures. Le même temps suffit pour la décomposition de l'iodure d'éthylène par l'eau, ou du

bromure d'éthylène par l'iodure de potassium en présence de l'eau.

Ce rôle du temps dans les réactions de la Chimie organique est tout à fait analogue à celui que le temps exerce dans les formations qui ont lieu au sein des êtres vivants eux-mêmes. Les substances douées de réactions brusques ne seraient guère compatibles avec la vie.

La nécessité de remplir les deux conditions de temps et de température, telles qu'elles viennent d'être définies, nous conduit à l'usage de milieux artificiels, dont on puisse élever et maintenir la température à un degré voulu.

Ces milieux sont en général des bains d'huile.

Voici les dispositions que j'ai imaginées, il y a près de quinze ans, et qui commencent à être adoptées dans la plupart des laboratoires, soit en France, soit à l'étranger. J'emploie une marmite de fonte très-profonde, entourée d'un massif de briques qui la protége contre un refroidissement trop rapide : elle est à demi remplie d'huile et recouverte d'une plaque de tôle solidement assujettie. La marmite peut être chauffée à sa partie inférieure, à l'aide d'une lampe à gaz, à becs multiples et proportionnés au volume du vase.

Un thermomètre, renfermé dans un long tube de cuivre fermé à son extrémité inférieure et qui traverse la plaque de tôle supérieure, permet de connaître à chaque instant la température du bain.

Pour maintenir cette température constante, il faut employer certains artifices. En effet, le robinet des appareils à gaz, convenablement ouvert, ne suffit pas pour régler la dépense du gaz, et par suite la quantité de chaleur produite lors de sa combustion. Malgré la constance de l'ouverture du robinet, il se produit des variations dans

la dépense, dues principalement à ce que la pression dans les gazomètres des usines à gaz varie dans le cours de la journée.

Pour maintenir cette pression constante, le moyen le plus assuré consiste à se servir d'un gazomètre établi dans le laboratoire et dont on règle à son gré la pression. Mais dans les villes où, comme à Paris, ces gazomètres particuliers sont interdits, il est nécessaire de recourir à divers appareils régulateurs.

Celui qui nous sert ici a été fabriqué par M. Cavaillé-Coll. C'est un petit soufflet d'orgue, construit avec de la baudruche, afin que ses mouvements soient plus faciles et sa sensibilité plus grande. Le gaz traverse ce soufflet et peut en soulever la plaque mobile. Celle-ci est chargée d'un poids dont les positions, variables à volonté, déterminent la pression du gaz à son arrivée dans la lampe.

Quoi qu'il en soit, que l'on fasse usage de cet appareil ou de tout autre, il est utile de vérifier, à l'aide d'un petit manomètre à eau, si la pression se maintient réellement constante. Cet instrument accessoire a encore un autre avantage. Il permet d'étudier à l'avance, pour un même bain d'huile et pour une lampe déterminée, les températures fixes qui correspondent aux différentes pressions du gaz employé comme combustible.

En résumé, nous avons constitué un milieu artificiel, et ce milieu satisfait aux deux premières conditions posées précédemment : condition de temps, condition de température. Voyons maintenant comment nous pourrons arriver à remplir les deux autres.

3° *Condition de volatilité.* — Il est nécessaire de maintenir réunis des corps inégalement volatils, et cela à une température souvent supérieure à celle de leur point d'ébullition. Dans le cas qui nous occupe présentement,

nos tubes contiennent de l'eau, qui bout à 100 degrés, et du bromure d'éthylène, qui bout à 130 degrés. Ces deux corps doivent demeurer en contact avec l'iodure de potassium, le tout étant maintenu à la température de 250 degrés. Il est clair que dans les appareils ordinaires de la Chimie, dans une cornue, par exemple, l'eau se volatiliserait à 100 degrés, le bromure à 130 degrés, et les deux corps auraient entièrement disparu en passant dans la partie froide des récipients, longtemps avant que l'on ait pu atteindre la température voulue pour que la réaction se produise; nous sommes donc conduits à employer des appareils tels, que les substances réagissantes soient maintenues en contact dans toutes les conditions de température exigées par l'expérience. Ces appareils sont des tubes en verre vert, très-résistants, que l'on ferme à la lampe, après y avoir introduit les réactifs. Dans ces tubes, le contact permanent des corps est forcé, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux. Mais de là naît une nouvelle condition dont il est nécessaire de tenir compte.

4° *Condition de tensions gazeuses.* — Il se forme souvent, dans les réactions, des gaz permanents; d'ailleurs, les liquides employés, s'ils sont chauffés à des températures supérieures à leur point d'ébullition, peuvent exercer des pressions plus ou moins considérables.

De là deux difficultés, ou plus exactement deux dangers : l'un existe pendant que les appareils sont soumis à l'action de la chaleur; l'autre, au moment où l'on examine les produits de la réaction.

Pendant l'expérience, la pression exercée par les vapeurs, pression qui s'accroît sous l'influence de toute élévation de température, peut briser les appareils et occasionner de graves accidents, tels que projection des débris des tubes et des substances qu'ils renferment, dispersion

de l'huile bouillante, parfois même inflammation de ce liquide, etc.

Trois précautions permettent d'éviter ces inconvénients. Il convient d'abord de régler la quantité des substances introduites dans les tubes, d'après le volume des gaz qui pourront se produire, le volume étant calculé à l'avance, de façon à rendre impossibles les explosions : je reviendrai tout à l'heure sur la limite qu'il est opportun de ne pas dépasser.

Une seconde précaution consiste à enfermer les tubes de verre scellés, dans des tubes de fer forgé, très-résistants, fermés au marteau à l'une de leurs extrémités et à l'autre par un écrou. Ces tubes de fer sont eux-mêmes introduits verticalement dans le bain d'huile. En raison de la dernière disposition, on est forcé de donner aux marmites de fonte une grande profondeur.

Une dernière précaution est dirigée contre la rupture des tubes de fer et l'inflammation de l'huile : elle consiste à recouvrir la marmite avec une plaque de tôle, maintenue sur le massif de briques au moyen d'une barre de fer et d'une agrafe. Cette plaque est d'ailleurs percée d'un trou, par lequel on peut introduire un long tube de laiton renfermant le thermomètre et plongeant jusqu'au fond de la marmite.

L'emploi de la plaque offre un autre avantage qui n'est pas à dédaigner; car elle permet, à l'aide d'un tirage convenablement disposé, d'entraîner dans la cheminée, sans aucune diffusion dans le laboratoire, les vapeurs que fournit l'huile et qui sont fort abondantes, lorsque la température est élevée.

A l'aide de cet ensemble de dispositions, on se trouve à l'abri des accidents qui peuvent arriver dans la première partie de l'opération.

Il reste à éviter ceux qui peuvent survenir après que les tubes ont été retirés de l'appareil. En effet, ces tubes font explosion aisément, sous l'influence des chocs, pour peu qu'ils renferment des gaz permanents à la température qu'ils possèdent, au moment où ils sont retirés du bain d'huile, ou même après complet refroidissement.

Cette faculté explosive se manifeste dans les tubes, encore qu'ils aient résisté durant l'échauffement à des pressions bien plus considérables. Il est des tubes qui peuvent supporter une pression de 200 atmosphères sans se briser, pourvu que cette pression soit graduellement produite, mais qui font explosion au moindre choc sous des pressions quatre ou cinq fois aussi faibles. Toutes les fois que l'on vient à casser la pointe d'un tube de verre qui supporte une pression actuelle supérieure à 40 atmosphères, il se réduit en miettes, à la façon d'une larme batavique.

Les accidents qui peuvent être causés par ce genre d'explosions sont d'autant plus graves que l'opérateur se trouve au voisinage immédiat des débris de verre et des substances projetés; mais il est facile d'éviter ces accidents. Il suffit de calculer au préalable le volume des gaz que pourront produire, en toute hypothèse, les substances mises en expérience. On a soin d'ailleurs de faire le vide dans le tube avant de le fermer, ce qui diminue d'une atmosphère la pression finale. On s'arrange en général pour limiter cette pression finale, qui subsiste après refroidissement, à 12 ou 15 atmosphères tout au plus.

Pour y réussir, on peut peser à l'avance les substances que l'on veut introduire dans le tube. Les liquides volatils, en particulier, seront placés dans de petites ampoules, afin d'éviter qu'ils disparaissent par l'action

du vide; les ampoules une fois placées dans le tube, le vide fait et le tube scellé, il faudra les briser par des secousses ménagées.

On chauffe alors. Quand l'expérience est terminée, on recueille les gaz produits, en brisant la pointe des tubes contre le dôme d'une éprouvette placée sur la cuve et remplie de mercure.

Telles sont les principales précautions à l'aide desquelles on peut mettre en œuvre, sans danger et d'une manière générale, la méthode des vases clos en Chimie organique.

HUITIÈME LEÇON.

(1er Mars 1864.)

Synthèse des alcools par hydratation.

SOMMAIRE. — Deux méthodes générales pour la synthèse des alcools. — Oxydation. — Hydratation.

Méthode d'hydratation. — Comment on se guide sur les réactions analytiques pour parvenir aux réactions synthétiques.

Premier procédé d'hydratation, fondé sur l'emploi de l'acide sulfurique monohydraté. — Expérience relative à la formation de l'alcool ordinaire. — Conditions spéciales.

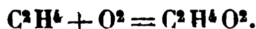
Contrôles de la synthèse fondés sur les propriétés physiques, sur les composés cristallisés, sur les cycles parallèles de métamorphoses, sur les réactions caractéristiques.

Messieurs,

Nous avons étudié la formation par voie de synthèse des carbures d'hydrogène qui renferment 4 équivalents de carbone, c'est-à-dire de l'acétylène, de l'éthylène et de l'hydrure d'éthylène; nous allons maintenant faire voir comment, à l'aide de ces corps, on peut obtenir soit d'autres carbures, soit divers composés oxygénés. Commençons par ces derniers et spécialement par les alcools qui dérivent des trois carbures précédents. Cet ordre est le plus rationnel, parce que les alcools sont les générateurs de tous les autres composés organiques, soit oxygénés, soit azotés.

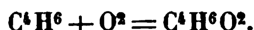
Deux méthodes générales permettent de former les alcools au moyen des carbures d'hydrogène, savoir, la *méthode d'oxydation* et la *méthode d'hydratation*. En voici le principe :

1° En fixant 2 équivalents d'oxygène sur le formène, C^2H^4, nous obtenons l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$:



$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

De même l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, pourrait être obtenu au moyen de l'hydrure d'éthylène, C^4H^6 :



$$C^4H^6 + O^2 = C^4H^6O^2.$$

Cette réaction est le type de la synthèse des alcools obtenus par l'oxydation des carbures d'hydrogène. Nous la développerons plus tard, lorsque nous aurons exposé la formation synthétique du formène.

2° En fixant 2 équivalents d'eau sur l'éthylène, C^4H^4, nous obtenons l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$:



$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Cette réaction est le type de la synthèse des alcools obtenus par l'hydratation des carbures d'hydrogène; nous allons l'exposer aujourd'hui.

La méthode d'hydratation est très-générale, car elle est applicable non-seulement à l'éthylène, C^4H^4, et plus généralement aux carbures de la forme $C^{2n}H^{2n}$, mais aussi à une foule d'autres carbures d'hydrogène qui appartiennent à des séries différentes, tels que l'acétylène, C^4H^2.

Démontrons d'abord cette méthode sur le gaz oléfiant ou éthylène, C^4H^4, qui nous servira de type. Nous passerons ensuite à l'acétylène, qui exige certaines précautions particulières. Enfin, pour compléter les applications de la méthode, nous nous occuperons brièvement de la synthèse des alcools qui dérivent du propylène, C^6H^6, et de l'amylène, $C^{10}H^{10}$.

Soit donc l'éthylène, C^4H^4. Pour former l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, il s'agit d'ajouter 2 équivalents d'eau, H^2O^2, à l'éthylène, C^4H^4 :



$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Jusqu'à présent, une telle combinaison n'a pu être

obtenue directement; mais on la réalise en recourant à cet artifice général qui consiste à faire réagir les corps à l'état naissant.

Comment ferons-nous réagir l'eau et l'éthylène à l'état naissant? C'est ce que nous allons rechercher, en nous guidant à l'aide du principe de réciprocité que nous avons posé, lequel consiste à étudier d'abord les réactions analytiques capables de décomposer un corps en deux autres plus simples, et à définir les conditions dans lesquelles ces réactions se développent : on en déduit les conditions des réactions inverses, par lesquelles lesdites substances plus simples peuvent être réunies, de façon à reproduire le composé primitif.

Il est facile de justifier cette manière de procéder. En effet, les conditions dans lesquelles un corps commence à se décomposer sont évidemment attenantes aux conditions dans lesquelles il possède encore quelque stabilité. Or, dans ces dernières conditions, il existe une certaine affinité, qui maintient combinés les corps destinés à se produire plus tard, lors de la décomposition. Cette affinité est évidemment capable de réunir ces mêmes corps, si on sait la mettre en jeu convenablement. La connaissance des conditions propres à produire une combinaison peut donc se déduire, jusqu'à un certain point, de celle des conditions propres à détruire la même combinaison. C'est ainsi qu'en voyant une machine agir et produire un certain mouvement, l'étude attentive de ce mouvement indique presque toujours comme il faudra s'y prendre pour renverser le jeu de la machine et produire le mouvement réciproque.

Appliquons ce principe de réciprocité à la combinaison de l'eau avec l'éthylène. Pour découvrir les conditions propres à effectuer cette combinaison, nous chercherons

d'abord comment on peut décomposer inversement le produit de ladite combinaison, c'est-à-dire l'alcool, en eau et éthylène.

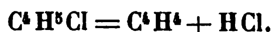
Le procédé le plus simple, celui qui repose sur la condition la plus générale par ses applications chimiques, consiste à opérer au moyen de la chaleur la décomposition de l'alcool en eau et en éthylène. J'insiste sur cette action de la chaleur, parce que les effets des affinités se présentent ici sous la forme théorique la plus simple, en tant qu'ils n'intéressent pas d'éléments étrangers au corps lui-même. Il est vrai que, dans la pratique, les effets produits par la chaleur ne sont pas toujours les plus réguliers : ils se compliquent le plus souvent de certaines décompositions secondaires, lesquelles résultent soit d'actions accessoires, soit de réactions consécutives entre les corps formés tout d'abord; mais on peut faire abstraction de ces complications et ramener le phénomène à sa simplicité théorique par une interprétation convenable.

Si donc nous faisons agir la chaleur du rouge sombre sur l'alcool, $C^4H^6O^2$, ce corps, ou du moins une certaine quantité de ce corps, est décomposé en eau et en éthylène :



$$C^4H^6O^2 = H^2O^2 + C^4H^4.$$

La même réaction s'applique à divers autres éthers, c'est-à-dire à diverses combinaisons alcooliques : l'éther chlorhydrique, par exemple, est décomposé au rouge sombre en acide chlorhydrique et éthylène, comme Thenard l'avait indiqué autrefois :



$$C^4H^5Cl = C^4H^4 + HCl.$$

Un litre de vapeur d'éther chlorhydrique donnerait ainsi 1 litre d'éthylène et 1 litre d'acide chlorhydrique.

Cette action analytique de la chaleur, que j'ai cru devoir signaler d'abord, n'est pas celle qui donne dans la pratique les résultats les plus nets possible; elle se complique, comme nous l'avons dit, de diverses décompositions secondaires.

Pour dédoubler l'alcool, on recourt ordinairement à des agents dont l'action théorique est moins nette, mais qui conduisent à des résultats pratiques bien préférables. C'est en traitant à une certaine température, vers 165 degrés, l'alcool par l'acide sulfurique concentré que l'on réussit à obtenir un dédoublement régulier en éthylène et vapeur d'eau. Vous savez que le procédé de préparation du premier gaz, dans les laboratoires, repose précisément sur cette réaction. Mais la théorie en est bien plus compliquée que celle de l'action de la chaleur; elle n'est même pas encore complétement éclaircie.

Ce n'est pas la première fois que nous voyons des procédés théoriquement simples donner des résultats pratiques plus ou moins compliqués, tandis que des procédés théoriquement fort compliqués sont bien préférables en pratique. C'est également ainsi que l'industrie procède dans ses fabrications : alors même que celles-ci reposent sur des principes scientifiques certains, on a rarement recours à la réaction directe que la théorie semblerait indiquer. Non-seulement le succès d'une réaction directe est souvent difficile ou incertain, mais encore, dans la plupart des applications industrielles que l'on peut faire des principes scientifiques, les actions les plus simples ne sont presque jamais les plus économiques. Il est cependant essentiel de les exposer d'abord, parce que ce sont elles qui fournissent les notions générales sur lesquelles repose la connaissance précise des phénomènes,

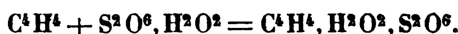
et qui dominent les tours de main particuliers auxquels on a recours dans les applications.

En résumé, l'analyse nous indique deux modes de production de l'éthylène par le dédoublement de l'alcool ou de ses éthers : l'un consiste à résoudre l'alcool en éthylène et en eau; l'autre consiste à résoudre un éther, tel que l'éther chlorhydrique, en éthylène et en hydracide. Nous avons appris en même temps quelles sont les conditions où se produisent ces dédoublements; ce qui nous met sur la voie des conditions inverses où il faudra nous placer pour que les combinaisons soient possibles.

A ces deux réactions d'analyse correspondent deux réactions inverses de synthèse. Ces dernières réactions reposent sur un mécanisme commun : on fait agir sur l'éthylène certains acides, capables d'entrer en combinaison avec lui, et on déplace ensuite ces acides par l'eau, directement ou indirectement. C'est ainsi que l'on obtient l'alcool. Dans l'une des réactions, nous ferons intervenir l'acide sulfurique, c'est-à-dire que nous chercherons à renverser la réaction qui sert en général à préparer l'éthylène. Dans l'autre réaction, nous emploierons l'acide chlorhydrique, afin d'obtenir un phénomène inverse de la décomposition de l'éther chlorhydrique.

Commençons par la première réaction.

L'acide sulfurique monohydraté se combine directement à l'éthylène, en donnant, par la simple réunion des deux corps, l'acide éthylsulfurique :



$$C^4H^4 + S^2O^6,H^2O^2 = C^4H^4,H^2O^2,S^2O^6.$$

La combinaison éthérée ainsi produite, mise en présence d'un grand excès d'eau, produit de l'acide sulfurique et de l'alcool :



$$C^4H^4,H^2O^2,S^2O^6 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + S^2O^6,H^2O^2.$$

Pour réaliser cette synthèse, nous avons donc recours au même agent qui décompose l'alcool en éthylène et en eau, et *nous formons la même combinaison d'acide sulfurique et d'alcool qui précède en général cette décomposition*.

Ce qui fait la différence et l'opposition des deux réactions, c'est que, lors de la décomposition, nous opérons à 170 degrés; tandis que, lors de la combinaison, nous opérons à la température ordinaire. D'ailleurs la combinaison ne s'accomplit que dans des conditions très-particulières. Je vais décrire l'expérience.

Dans un flacon bouché à l'émeri et rempli en grande partie d'éthylène, j'introduis, sur la cuve à mercure et à l'aide d'une pipette courbe, une certaine quantité d'acide sulfurique monohydraté. Cet acide doit être concentré à l'avance, et en vue de l'expérience même, par l'ébullition; pour peu qu'il contienne un peu d'eau, il ne donne aucun résultat. Mais revenons à notre expérience, afin d'en bien définir les circonstances caractéristiques. Tout d'abord, comme vous le voyez, aucune réaction n'apparaît, si ce n'est une légère absorption, comparable à celle que l'eau pourrait produire à l'égard de l'éthylène.

Aussi, jusqu'en 1855, on enseignait en général que l'acide sulfurique monohydraté n'exerce aucune action sur l'éthylène, à moins que l'éthylène ne renferme de la vapeur d'éther, impureté fort commune, en effet, mais dont nous n'avons pas à nous préoccuper, en raison des purifications que nous avons fait subir à l'éthylène. On savait également que l'acide sulfurique réagit sur l'éthylène, lorsque l'acide est anhydre; dans ce cas il y a combinaison. Mais les composés obtenus sont d'une nature particulière, et aucun d'eux n'a la propriété de reproduire

l'alcool par hydratation : il n'y a donc pas lieu d'en parler ici.

Nous avons employé de l'éthylène pur et de l'acide sulfurique monohydraté, et nous allons montrer comment on doit s'y prendre pour opérer leur combinaison. Il faut recourir à une condition mécanique nouvelle, à une agitation opérée dans des circonstances tout à fait exceptionnelles. En effet, après avoir bouché le flacon qui contient de l'acide sulfurique, de l'éthylène et du mercure, on le secoue vivement et pendant un temps très-long : trois quarts d'heure environ, et trois mille secousses sont nécessaires. On fait ainsi intervenir des phénomènes mécaniques tout particuliers, produits par le choc et qui semblent faciliter la combinaison. Sous cette influence, le gaz s'absorbe graduellement. Vous voyez qu'après une agitation de cinq minutes, si l'on ouvre le flacon, une certaine quantité de mercure s'y introduit et nous atteste qu'il y a absorption du gaz. Mais la faiblesse de cette absorption vous montre en même temps combien l'action est lente. En continuant ainsi, on manifesterait jusqu'au bout le caractère successif de l'action qui se produit. Après trois mille secousses, dans les conditions où nous opérons, tout l'éthylène se trouve combiné à l'acide.

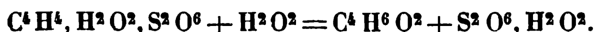
Sans attendre ce résultat, à mesure que la quantité de gaz diminue, on peut en faire passer une nouvelle proportion dans le flacon. En faisant intervenir un nombre de secousses convenable, on réussit alors à faire absorber à l'acide sulfurique jusqu'à 120 fois son volume d'éthylène. Toutefois, l'absorption des dernières portions de gaz étant d'autant plus lente et plus difficile que l'on se rapproche davantage du point de saturation de l'acide, il est bon de s'arrêter lorsque 80 volumes environ ont été absorbés.

En disposant les appareils de façon à pouvoir exercer sur le gaz une pression de plusieurs atmosphères, on réussirait sans doute à abréger la durée de la réaction et à augmenter la quantité totale du gaz absorbé.

Voici un flacon dans lequel l'absorption a été poussée aussi loin que possible. Il contient maintenant un liquide jaunâtre; c'est un mélange d'acide sulfurique et d'acide éthylsulfurique. Il s'agit d'effectuer la seconde phase de la réaction, c'est-à-dire de décomposer l'acide éthylsulfurique et d'obtenir l'alcool.

A cette fin, nous verserons le liquide précédent, avec précaution et en évitant une trop forte élévation de température, dans un volume d'eau égal à 8 ou 10 fois le volume de la liqueur acide. Le tout est ensuite introduit dans une cornue et distillé. Comme l'alcool bout à une température plus basse que l'eau, il nous suffira de recueillir les premiers produits de la distillation; ils renferment tout l'alcool formé. Pour concentrer cet alcool, nous nous servirons des mêmes artifices sur lesquels repose la préparation industrielle de ce corps au moyen du vin. Ayant donc distillé le quart du liquide primitif environ, nous soumettons le produit à une seconde et, au besoin, à une troisième distillation fractionnée et nous finissons par isoler l'alcool de la presque totalité de l'eau avec laquelle il était d'abord mélangé.

Cette décomposition de l'acide éthylsulfurique par l'eau, que nous venons de réaliser sous vos yeux, répond à la formule suivante :



$$C^4H^4, H^2O^2, S^2O^6 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + S^2O^6, H^2O^2.$$

Nous n'avons inscrit que 2 équivalents d'eau dans la formule ci-dessus, parce qu'il n'y en a que deux qui entrent en combinaison; mais il est clair qu'il faut en

employer un grand excès pour que la décomposition : lieu. En effet, les acides concentrés, et l'acide sulfuriq en particulier, se combinent avec l'alcool avec séparati d'eau; au contraire, la présence d'un grand excès d'e détermine la décomposition des éthers. Le sens des ré tions est donc déterminé par la proportion de l'eau.

Quoi qu'il en soit, l'alcool est obtenu; pour le met complétement en évidence, nous nous servirons du c bonate de potasse pur et cristallisé. L'alcool étant presq insoluble dans une solution concentrée de ce sel, n ajoutons à la liqueur alcoolique obtenue par distillati une quantité suffisante de carbonate de potasse : dès q la solution est opérée, la liqueur se trouble, et vous vo surnager une couche huileuse d'alcool. La quantité d'a cool ainsi obtenue sous vos yeux avec un litre d'éthylè est peu considérable : ce qu'il est facile de concevoir observant que 1 litre d'éthylène absorbé fournit 1 $\frac{1}{2}$ gram à 2 grammes d'alcool, tout au plus. Ces nombres vo montrent à quel point le volume d'un composé liqui représente une faible fraction du volume du comp gazeux qui le fournit; c'est un des obstacles pratiqu qui rendent le plus pénible ce genre de métamorphos

En résumé, par la méthode qui vient d'être réalis sous vos yeux, nous avons obtenu l'alcool au moyen l'éthylène, et nous l'avons obtenu en nature, ce que no avons vu être un principe essentiel qu'il convient d'o server dans les reproductions synthétiques.

Nous devons maintenant comparer les propriétés corps artificiel à celles du composé naturel. C'est là point fondamental dans toute recherche où l'on reprodu par l'art une substance naturelle. En effet, toutes les pr priétés d'un composé doivent être identiques, quelle qu' soit l'origine. Autrement nous ne pourrions pas dire qu

nous avons obtenu l'alcool; nous aurions fabriqué un corps ayant la même composition et la même formule, mais qui pourtant ne serait pas identique à l'alcool : ce serait un corps isomérique. Il n'en est pas ainsi dans le cas actuel : les deux alcools jouissent exactement des mêmes propriétés. Leur comparaison s'effectue en s'appuyant sur certains principes généraux, qui doivent être observés dans toutes les comparaisons relatives à l'identité des corps naturels et des corps artificiels. Aussi allons-nous les indiquer avec quelque détail.

Les comparaisons portent sur quatre points fondamentaux : les propriétés physiques, les formes cristallines, le cycle des transformations réciproques, les réactions caractéristiques.

1° Nous étudierons d'abord le corps obtenu en lui-même, sous le rapport de ses propriétés physiques; nous pouvons, par exemple, mesurer sa densité, son point d'ébullition, son indice de réfraction, sa chaleur spécifique, etc. Nous pouvons encore examiner comment il se comporte à l'égard de l'eau et des dissolvants en général. Toutes ces propriétés de l'alcool artificiel, rapprochées de celles de l'alcool naturel, sont exactement les mêmes.

2° Mais nous ne devons pas nous contenter de ce genre de comparaison, fondé sur des propriétés physiques; nous devons encore étudier le corps dans ses combinaisons et d'abord dans ses composés cristallisés. La forme de ces derniers, mesurée avec précision, fournit des renseignements décisifs. Il est à remarquer, en effet, que deux corps isomères donnent des composés cristallisés qui diffèrent en général, soit par le système cristallin, soit par la valeur des angles et la nature des modifications.

Avec l'alcool artificiel, nous préparerons donc des

composés cristallisés : l'un des plus nets est l'éthylsulfate de baryte, sel que nous pouvons écrire



$$C^4H^4, HO, BaO, S^2O^6,$$

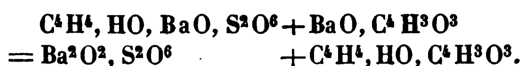
pour nous rapprocher de la formule que nous avons adoptée précédemment pour l'acide éthysulfurique. Examinons ce sel, mesurons exactement la forme et les angles de ses cristaux, et nous verrons qu'ils sont identiques avec la forme et les angles des cristaux fournis par l'alcool naturel.

3° Pour établir avec certitude l'identité des deux corps, nous pouvons encore les transformer tous les deux en deux séries parallèles de composés, et revenir ensuite aux substances primitives, en passant par un certain cycle de métamorphoses caractéristiques. Comparant alors deux à deux les composés parallèles obtenus, tous ces corps doivent être trouvés identiques.

Ainsi, par exemple, prenant l'alcool, on le combine à l'acide sulfurique, ce qui fournit l'acide éthylsulfurique (deuxième terme de la série).

Cet acide est transformé ensuite en éthylsulfate de baryte (troisième terme de la série).

Mêlons ce sel avec un autre sel, tel que le benzoate ou l'acétate de potasse et chauffons le mélange au bain d'huile, entre 200 et 220 degrés. Il s'opère une décomposition qui produit de l'éther benzoïque, ou de l'éther acétique, en un mot l'éther correspondant à l'acide du sel employé :



$$C^4H^4, HO, BaO, S^2O^6 + BaO, C^4H^3O^3$$
$$= Ba^2O^2, S^2O^6 \qquad + C^4H^4, HO, C^4H^3O^3.$$

C'est un quatrième terme, l'éther acétique, que l'on écrit aussi $C^8H^8O^4$, ou bien encore C^4H^5O, $C^4H^3O^3$, suivant que l'on fait usage de tel ou tel système symbolique.

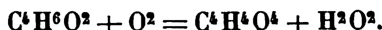
Avec un benzoate, on obtiendra de même l'éther benzoïque : $C^4H^5O, C^{14}H^5O^3$.

Enfin l'éther acétique ou benzoïque, quel qu'il soit, bouilli avec l'hydrate de potasse, régénère l'alcool et un sel correspondant à l'acide générateur.

L'alcool régénéré forme le cinquième terme de la série, identique au premier.

Ainsi nous avons obtenu cinq composés successifs, à partir de l'alcool, et ces cinq composés forment en quelque sorte un cercle régulier de métamorphoses qui nous ramène à notre point de départ. Tous ces corps sont identiques, qu'ils aient été obtenus avec l'alcool naturel ou avec l'alcool artificiel.

4° Un dernier genre de comparaison, destiné à vérifier l'identité des corps dans toutes leurs propriétés essentielles, peut être tiré de leurs réactions caractéristiques, alors même que ces réactions ne sont pas susceptibles d'être groupées suivant un cycle régulier comme les précédentes. Avec l'alcool, par exemple, nous préparons des composés d'un autre ordre que les éthers, par exemple des corps formés par oxydation. Tel est l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$:



$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

Tel est encore l'acide acétique :



$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

Or ces deux corps peuvent être également obtenus, soit avec l'alcool naturel, soit avec l'alcool artificiel. Ici encore nous pouvons ajouter à l'étude comparative des composés celle de leurs formes cristallines; par exemple, celles des acétates ou de l'aldéhyde-ammoniaque.

L'alcool artificiel ayant été soumis à toutes ces épreuves,

et l'identité complète de tous les dérivés fournis, soit par le corps naturel, soit par le corps artificiel, ayant été constatée, nous devons admettre que ce dernier ne diffère en rien de l'alcool naturel. Nous nous sommes étendus sur les épreuves par lesquelles on peut vérifier cette identité, afin de vous montrer en même temps le type général des épreuves par lesquelles doit être contrôlée la synthèse des substances naturelles.

NEUVIÈME LEÇON.

(4 Mars 1864.)

Synthèse des alcools par hydratation (suite).

SOMMAIRE. — Sur la fabrication industrielle de l'alcool au moyen de l'éthylène. — Difficultés qui s'opposent à l'emploi du gaz de l'éclairage.

Synthèse de l'alcool acétylique.

Synthèse de l'alcool propylique. — Les deux alcools propyliques formés par hydratation et par oxydation. — Leurs transformations réciproques.

Hydratation de l'amylène.

Second procédé général fondé sur l'emploi des hydracides. — Détails opératoires. — Synthèse des éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. — Combinaison de l'éthylène, de l'amylène, de l'acétylène avec les hydracides. — Transformation des éthers obtenus en alcools.

Messieurs,

Avant de poursuivre l'exposition des méthodes relatives à la synthèse des alcools, il me paraît utile de vous dire quelques mots des tentatives industrielles qui pourraient être faites pour fabriquer l'alcool par voie de synthèse, et d'indiquer les conditions qu'il me semble nécessaire de remplir pour résoudre une semblable question.

Ces conditions peuvent être ramenées à trois catégories, savoir :

1° Matières premières;

2° Manipulations;

3° Produits obtenus.

1° *Matières premières.* — Le gaz de l'éclairage se présente en apparence tout naturellement, puisqu'il est fabriqué dans l'industrie en très-grandes quantités. Cependant c'est une mauvaise matière première. En effet la quantité d'éthylène qu'il renferme est très-faible; en

général on ne peut guère l'évaluer au-dessus de 1 à 2 pour 100.

Ce chiffre vous surprendra peut-être : dans la plupart des Traités de Chimie, on le porte à 5, 6 et 8 centièmes. C'est que l'on comprend dans le gaz de l'éclairage, sous le nom de *gaz oléfiant* (éthylène), tous les gaz absorbables par le chlore, par le brome, ou, ce qui revient au même, par l'acide sulfurique de Nordhausen. Mais cette appréciation, entendue strictement, est très-peu exacte. En effet, le chlore, le brome, ou l'acide sulfurique fumant, enlèvent au gaz de l'éclairage non-seulement de l'éthylène, C^4H^4, mais aussi un grand nombre d'autres gaz et vapeurs, tels que l'acétylène, C^4H^2, dont nous avons établi l'existence précédemment dans le gaz de l'éclairage; tels que divers carbures de la formule $C^{2n}H^{2n}$, propylène, C^6H^6, butylène, C^8H^8, amylène, $C^{10}H^{10}$. Enfin les vapeurs de certains autres corps volatils, tels que la benzine, $C^{12}H^6$, s'y trouvent en quantité notable, comme le prouve la présence de la benzine dans les huiles condensées lors de la préparation du gaz de l'éclairage; on y rencontre même de la vapeur de naphtaline, et bien d'autres substances plus ou moins connues. Tous ces carbures sont absorbables par le brome et par l'acide sulfurique fumant; tous contribuent, autant et plus encore que l'éthylène, à donner au gaz ses propriétés éclairantes. A ce point de vue, l'estimation du volume total absorbé par le brome ou l'acide sulfurique fumant fournit un renseignement précieux. Mais il n'en est pas de même quand il s'agit de fabriquer l'alcool ordinaire; l'éthylène seul concourt à cette production, et sa proportion est très-inférieure au volume total des gaz qui concourent aux propriétés éclairantes.

Il résulte de cette pauvreté en éthylène que, pour

obtenir une très-faible quantité d'alcool, il faudrait employer un volume énorme de gaz de l'éclairage, ce qui entraîne des difficultés de diverse nature. Soit, par exemple, 5000 mètres cubes de gaz renfermant 1 pour 100 d'éthylène, ils fourniront au plus 2 litres d'alcool.

Ce n'est pas tout : les substances diverses contenues dans ce gaz réagissent sur l'acide sulfurique concentré, en donnant des produits étrangers à l'alcool. Leur formation est facile à démontrer : il suffit, comme je le fais ici, de faire passer un courant de gaz d'éclairage dans un matras contenant une mince couche d'acide sulfurique concentré, pour voir ce liquide jaunir, puis brunir très-rapidement. Au bout d'un jour de contact, l'acide sera complétement noirci, comme vous le voyez dans cette fiole. Au contraire, l'éthylène pur colore à peine en jaune clair l'acide sulfurique. Ces impuretés contenues dans le gaz de l'éclairage ont le double inconvénient de souiller l'alcool et l'acide sulfurique qui doivent être régénérés plus tard.

2° *Manipulations.* — Les manipulations relatives à l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique, dans l'état présent de nos connaissances, sont très-difficiles à réaliser économiquement sur une grande échelle. Nous avons vu, en effet, que ce n'est pas par une agitation ordinaire que l'on arrive à faire absorber à l'acide sulfurique l'éthylène pur; mais il faut recourir à une agitation excessivement prolongée et compliquée de phénomènes mécaniques particuliers. Pour réaliser une telle agitation dans l'industrie, il faudrait recourir soit à une grande dépense de force, soit à une disposition spéciale d'engins plus ou moins coûteux. A la vérité, il est à peu près certain qu'en opérant avec le concours d'une pression élevée, les masses mises en contact sous le même volume étant plus considérables, la réaction aurait lieu plus rapi-

dement. Mais, même dans ce cas, il faudrait toujours dépenser un certain travail pour comprimer le gaz et se servir à cet effet d'appareils très-coûteux. Toutes ces difficultés se présenteraient déjà si l'on pouvait opérer avec l'éthylène pur; elles seraient nécessairement bien plus grandes et presque insurmontables avec un gaz aussi pauvre en éthylène que le gaz de l'éclairage.

3° *Produits obtenus.* — La nature des produits que l'on obtiendra demande aussi à être examinée. Ces produits sont de deux natures : l'alcool et l'acide sulfurique.

Commençons par l'alcool. L'alcool obtenu avec le gaz de l'éclairage, du premier jet, sera certainement d'une très-mauvaise qualité et doué d'une forte odeur empyreumatique. Il contiendra, en effet, diverses impuretés provenant des matières absorbées par l'acide sulfurique et qui le noircissent dans la fiole que voici. L'alcool acétylique, entre autres, s'y rencontrera nécessairement. En effet, le gaz de l'éclairage renferme des quantités sensibles d'acétylène, et le procédé par lequel nous réalisons la synthèse de l'alcool ordinaire est applicable, de point en point, à celle de l'alcool acétylique, comme nous le verrons bientôt. Or, cet alcool acétylique est un corps analogue à l'alcool ordinaire par sa formation, sa solubilité et sa volatilité; mais il en diffère extrêmement par ses propriétés organoleptiques. Il est doué d'une odeur piquante et analogue à celle des produits de la décomposition des huiles grasses par la chaleur; ses vapeurs irritent extrêmement la gorge et les yeux.

La séparation de ces diverses substances, qui rendraient nécessairement impur l'alcool préparé avec le gaz de l'éclairage, n'est assurément pas impossible; mais elle entraînerait évidemment des frais considérables.

Venons à l'autre produit de la réaction finale, c'est-à-dire à l'acide sulfurique régénéré, en même temps que l'alcool, par l'action de l'eau. Cet acide ne peut être rejeté sans autre examen : son poids est trop considérable, et son prix suffirait pour rendre la fabrication de l'alcool impossible. En effet, il faut 14 grammes environ d'acide concentré pour absorber 1 gramme d'éthylène. Même en supposant que cette quantité pût être réduite à moitié ou moins, par des tours de main convenables, il n'est pas moins certain qu'une semblable fabrication exigerait des masses énormes d'acide sulfurique, et qu'il faudrait régénérer constamment cet acide. Théoriquement, l'acide sulfurique, après la production de l'alcool, ne contient plus que de l'eau, et il semble qu'il suffise de le concentrer pour pouvoir le faire servir à une nouvelle opération. Mais, sans parler des frais de combustible qu'exigera l'évaporation des masses d'eau dont il est étendu, l'acide sulfurique demeure souillé par les produits de diverses réactions secondaires ; il en est ainsi, même avec l'éthylène pur, comme vous le prouve la forte coloration de la liqueur acide contenue dans cette cornue, et qui nous a servi à préparer l'alcool. A plus forte raison en sera-t-il de même avec le gaz de l'éclairage. Il faut, pour purifier l'acide, le chauffer à une température assez élevée pour brûler la matière charbonneuse qui se forme alors, aux dépens de l'oxygène de l'acide sulfurique, tandis qu'une partie de ce dernier se transformera en acide sulfureux ; de là des pertes considérables, et cependant inévitables, d'acide sulfurique.

En raison des circonstances que je viens de développer, je ne pense pas que le gaz de l'éclairage, avec sa composition actuelle, puisse jamais devenir une source industrielle d'alcool.

entre les propriétés de l'alcool acétylique et celles de l'alcool ordinaire.

L'alcool acétylique n'est pas, comme l'alcool ordinaire, soluble dans l'eau en toutes proportions : il exige plusieurs volumes d'eau pour se dissoudre. Il en résulte que dans le cours de la deuxième ou de la troisième distillation fractionnée, on voit nager à la surface des premiers produits distillés une couche huileuse qui est l'alcool acétylique : si on prolonge la distillation, l'eau, devenant de plus en plus abondante, finit par redissoudre le produit qui a passé d'abord. Dans tous les cas, pour séparer les deux liquides, on peut user du même artifice que précédemment, c'est-à-dire ajouter au mélange une certaine quantité de carbonate de potasse pur ; l'alcool acétylique, presque insoluble dans une solution aqueuse de ce sel, se sépare en couche huileuse. Vous voyez ces divers phénomènes.

Une seconde différence entre l'alcool acétylique et l'alcool ordinaire, c'est la grande altérabilité du premier. En effet, au contact de l'air, il s'oxyde très-promptement et donne des résines, dont la consistance finit par devenir semblable à celle de la térébenthine.

L'action que les deux alcools exercent sur nos organes n'est pas moins différente. Les vapeurs de l'alcool acétylique pur sont extrêmement irritantes ; quelques gouttes répandues dans une pièce suffisent pour provoquer le larmoiement et irriter la gorge de toutes les personnes qui s'y trouvent. Une goutte, introduite dans une grande quantité d'eau, rend l'ingestion de cette eau très-désagréable. Ces propriétés exercées à l'égard de nos organes, s'accordent parfaitement avec la grande altérabilité de l'alcool acétylique. En effet, les corps qui agissent sur nos organes, dans les conditions de ce genre, le font par certaines réactions

chimiques, déterminées entre ces corps et la substance de nos tissus : les corps doués d'affinités chimiques actives à la température ordinaire sont, en général, fort irritants.

Nous allons faire une nouvelle application de la méthode d'hydratation à la synthèse de l'alcool propylique, laquelle donne lieu à quelques considérations nouvelles.

Le propylène est un carbure gazeux, analogue à l'éthylène, et qui a pour formule



$$C^6H^6.$$

C'est un gaz contenant les mêmes éléments que l'éthylène, combinés dans les mêmes proportions, mais condensés de telle manière que 1 litre de propylène renferme les mêmes quantités de carbone et d'hydrogène que $1\frac{1}{2}$ litre d'éthylène.

Ici encore nous suivrons la même marche que précédemment. Mettons en contact, dans un flacon, le propylène avec l'acide sulfurique concentré; le gaz est très-rapidement absorbé, et l'absorption devient totale au bout de quelques agitations. Il se forme presque instantanément de l'acide propylsulfurique,



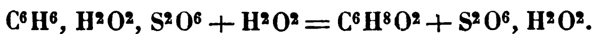
$$C^6H^6, H^2O^2, S^2O^6,$$

très-analogue à l'acide éthylsulfurique,



$$C^4H^4, H^2O^2, S^2O^6.$$

Ajoutons de l'eau au mélange d'acide propylsulfurique et d'acide sulfurique que nous retirons du flacon, et distillons avec les précautions convenables, nous obtiendrons l'alcool propylique, $C^6H^8O^2$:



$$C^6H^6, H^2O^2, S^2O^6 + H^2O^2 = C^6H^8O^2 + S^2O^6, H^2O^2.$$

L'alcool propylique est un liquide volatil, bouillant à 85 degrés, miscible avec l'eau, précipitable de sa solution

aqueuse par le carbonate de potasse, en somme fort analogue à l'alcool ordinaire.

Cependant il donne lieu à une remarque nouvelle et très-intéressante : tandis que l'alcool éthylique, produit artificiellement au moyen de l'éthylène, est identique avec l'alcool naturel obtenu par fermentation; l'alcool propylique obtenu au moyen du propylène n'est pas identique avec l'alcool propylique obtenu par fermentation. Ces deux corps ont cependant la même formule, la même fonction chimique. Tous deux fournissent des éthers et des combinaisons pareilles. Mais l'alcool propylique de fermentation bout à 96 degrés, tandis que l'alcool propylique, obtenu par l'hydratation du propylène, bout à 85 degrés; ces deux corps ne sont donc pas identiques, mais isomériques. Les composés cristallisés qu'ils forment présentent des formes cristallines différentes. Leurs éthers forment également deux séries parallèles isomériques. Enfin si l'on cherche à faire passer ces deux alcools par deux cycles parallèles de métamorphoses, lorsqu'on revient ensuite au point de départ, c'est-à-dire à l'alcool, on retrouve la diversité originelle. Ce sont là des faits d'une haute importance, que j'ai reconnus sur les alcools propyliques, mais dont le point de départ réside dans les observations de M. Wurtz, relatives à la différence qui existe entre l'alcool amylique d'hydratation, obtenu par l'une de mes méthodes générales, et l'alcool amylique de fermentation.

Ces observations conduisent à se demander si l'alcool propylique, obtenu par fermentation, demeure en dehors des méthodes de synthèse. Il n'en est pas ainsi. En effet, les propriétés de cet alcool, aussi bien que l'ensemble des analogies, conduisent à admettre qu'il pourra être préparé par les méthodes d'oxydation, telles que nous

allons les décrire bientôt, ces méthodes étant appliquées à l'hydrure de propylène, C^6H^8.

J'ajouterai, pour compléter cet ordre de considérations, qu'il sera facile de passer de l'alcool propylique, obtenu par la méthode d'hydratation, à l'alcool propylique isomère, obtenu par la méthode d'oxydation, et réciproquement. Tout se ramène en effet, comme nous allons le montrer, à la transformation réciproque des carbures C^6H^6 et C^6H^8, c'est-à-dire du propylène et de son hydrure. Or, nous savons effectuer cette double transformation.

Voici quelle est la suite des réactions auxquelles nous devrons recourir. D'une part, l'alcool d'hydratation, $C^6H^8O^2$, étant donné, on le traite par l'acide sulfurique, avec le concours de la chaleur, ce qui le déshydrate et produit le propylène, C^6H^6. Le propylène ainsi obtenu forme avec le brome un bromure, $C^6H^6Br^2$, précisément dans les mêmes conditions et avec la même facilité que l'éthylène. Ce bromure, traité par les procédés que je vous ai développés à l'occasion de l'éthylène, c'est-à-dire par l'iodure de potassium et l'eau, échange son brome contre de l'hydrogène et développe l'hydrure de propylène, C^6H^8. Enfin cet hydrure, oxydé indirectement par la méthode que nous appliquerons bientôt au formène, engendre l'alcool propylique d'oxydation, $C^6H^8O^2$: nous avons donc réussi à changer l'alcool d'hydratation dans l'alcool d'oxydation.

Réciproquement, l'alcool d'oxydation, traité par l'acide sulfurique, produit le propylène, C^6H^6; au moyen de ce dernier corps et de l'acide sulfurique, on obtient aisément l'alcool d'hydratation. Entre ces deux alcools isomériques, nous pouvons donc établir un cycle régulier de métamorphoses réciproques.

Ces faits méritent quelque attention à un autre point

de vue. Ils prouvent, en effet, que les propriétés d'un corps dépendent souvent des propriétés des substances qui l'ont engendré : deux origines différentes peuvent donner lieu à deux corps isomériques. Il en résulte donc qu'il est indispensable, pour qu'une synthèse soit à l'abri de toute critique, de bien établir l'origine des corps avec lesquels on l'a produite, puisque cette origine peut avoir pour effet de communiquer aux corps obtenus une constitution dérivée de celle des substances employées comme matières premières, c'est-à-dire une structure qui les rende aptes à reproduire de préférence la combinaison de laquelle on les a tirés. Toute synthèse rigoureuse doit être rendue indépendante de cette considération d'origine.

Donnons un dernier exemple de la méthode d'hydratation et des précautions qu'elle exige : nous prendrons cette fois un carbure liquide, l'amylène,



$$C^{10}H^{10},$$

appartenant à la même série générale, $C^{2n}H^{2n}$, que l'éthylène et le propylène.

Traitons donc l'amylène par l'acide sulfurique : pour obtenir l'alcool amylique, il faudra recourir à certaines précautions. Si, en effet, on met simplement l'amylène en contact avec l'acide sulfurique concentré, on n'obtient pas des phénomènes aussi simples qu'avec le propylène. Une vive réaction se développe, comme vous le voyez : le liquide s'échauffe et entre en ébullition. On obtient une solution trouble et colorée qui, peu à peu, se sépare en deux couches : à la partie supérieure, un corps huileux; c'est un carbure d'hydrogène peu volatil, représenté par la formule $C^{20}H^{20}$, c'est du diamylène, c'est-à-dire de l'amylène condensé; à la partie inférieure, de l'acide sulfurique contenant seulement des

traces d'un acide amylsulfurique, analogue à l'acide éthylsulfurique (1),



$$C^{10}H^{10}, H^2O^2, S^2O^6.$$

Cet acide amylsulfurique peut en effet servir à régénérer l'alcool amylique, pourvu qu'on le fasse bouillir avec de l'eau ; mais le produit est extrêmement peu abondant.

Pour réussir dans cette préparation, il faut éviter, autant que possible, la formation du carbure condensé, qui constitue ici le produit principal. On y parvient à l'aide d'un artifice très-simple. Il suffit de modérer l'action de l'acide sulfurique sur l'amylène, en ajoutant à cet acide une petite quantité d'eau, le tiers de son volume environ, ou même un peu davantage. On laisse refroidir l'acide, puis on y ajoute son volume d'amylène. On agite le tout, en évitant une trop grande élévation de température. Au bout de cinq minutes, on verse la liqueur dans 15 à 20 fois son volume d'eau, on laisse reposer; puis on filtre, afin de séparer un carbure huileux qui se sépare toujours; enfin on distille : l'alcool amylique d'hydratation passe dans le récipient en même temps que l'eau. Une partie se sépare dans les premiers produits distillés; une autre partie demeure en solution dans l'eau. On peut l'isoler complétement, soit par une addition convenable de carbonate de potasse, soit par une nouvelle distillation fractionnée.

Ces faits montrent comment la méthode d'hydratation, fondée sur l'emploi de l'acide sulfurique, est générale dans son principe; mais comment il faut, dans la pratique, modifier les applications de la méthode, suivant les propriétés des corps auxquels on l'applique.

---

(1) Il se produit en outre un acide amylénosulfurique, probablement isomérique avec le précédent, mais que l'eau ne décompose pas.

Venons maintenant à une seconde application générale de la production des alcools par hydratation. Cette fois nous aurons recours à l'emploi des hydracides, au lieu de mettre en jeu l'acide sulfurique. Le procédé que nous allons développer est plus général encore, s'il se peut, que le premier et n'expose pas aux mêmes difficultés; mais sa réalisation ne laisse pas que d'être plus longue et plus pénible.

En effet, j'ai reconnu que si l'on met en contact certains carbures d'hydrogène, tels que l'éthylène, le propylène, l'amylène, l'acétylène, etc., avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, ces carbures se combinent directement avec les hydracides, en donnant naissance à des éthers correspondants.

Voici le manuel opératoire. Il varie suivant que l'on opère sur un gaz ou sur un liquide, et suivant que l'on agit à la température ordinaire ou bien à une température plus élevée.

Soit d'abord un gaz, tel que le propylène, et un hydracide capable de réagir à froid sur ce gaz, propriété que l'acide iodhydrique offre d'une manière suffisante. On remplit un flacon de 1 litre avec du propylène gazeux, en évitant d'y laisser ni eau ni mercure; on y introduit ensuite un tube fermé par un bout contenant 30 à 40 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à froid (densité 1,9); on ferme solidement le flacon avec un bouchon de verre et on abandonne le tout dans un lieu obscur, pour éviter l'action décomposante de la lumière sur les composés iodés. Au bout de quelques jours, un liquide huileux apparaît dans l'intérieur du flacon : sa quantité augmente continuellement pendant un certain temps. Au bout de quelques semaines, le propylène est complétement transformé en éther propyliod-

hydrique, conformément à l'équation suivante :



$$C^6H^6 + HI = C^6H^7I.$$

Voici un flacon dans lequel l'expérience que je vous décris a été réalisée à l'avance : vous voyez le liquide huileux. J'ouvre : un sifflement indique la rentrée de l'air dans le vide laissé par l'absorption du propylène. Je verse les liquides dans un verre à pied contenant de l'eau : l'éther propyliodhydrique se précipite au fond du vase. Il ne reste plus qu'à le décanter à l'aide d'une pipette, à l'agiter avec un petit morceau de potasse et à le distiller. Il bout à 92 degrés. Nous dirons tout à l'heure comment cet éther peut être transformé en alcool propylique.

L'éther éthyliodhydrique pourrait être obtenu de la même manière, mais au bout d'un temps beaucoup plus long. Aussi est-il préférable de le préparer en opérant à 100 degrés.

Supposons donc qu'il s'agisse de combiner avec un hydracide un gaz tel que l'éthylène, ou bien de faire réagir le propylène sur l'acide chlorhydrique, avec le concours d'une température de 100 degrés. Ici il faut recourir à des vases scellés à la lampe. On prend un ballon à long col, d'un litre environ, suffisamment épais, on y introduit une grande ampoule, renfermant 20 à 30 grammes d'une solution aqueuse saturée à froid de l'acide sur lequel on veut opérer; on étrangle le col à la lampe sur deux points, de façon à obtenir une ampoule comprise entre deux étranglements. L'un des étranglements reçoit un caoutchouc et un robinet, destinés à mettre le ballon en communication avec une machine pneumatique. On fait alors le vide dans le ballon, puis on le met en communication avec un récipient contenant de l'éthylène : le ballon se remplit d'éthylène, sous une pression qui doit à la fin être rendue égale à la

pression atmosphérique. On le ferme alors à la lampe. En secouant le ballon avec précaution, on brise l'ampoule : celle-ci avait été fermée à l'avance, afin de pouvoir faire le vide dans le ballon, sans dégager l'hydracide de sa solution. L'ampoule brisée, l'acide et le carbure se trouvent en contact. Leur combinaison s'opère en chauffant le ballon à 100 degrés, au bain-marie, pendant un temps qui varie depuis deux cents heures, pour l'acide chlorhydrique, jusqu'à quinze ou vingt heures seulement, pour l'acide iodhydrique.

On peut simplifier les opérations précédentes, lorsqu'il s'agit de gaz qu'il est facile de se procurer en abondance. Dans ce cas, on se dispense de faire le vide, et on remplit le ballon en chassant l'air par déplacement, à l'aide d'un courant du gaz mis en expérience. C'est ce que l'on fait notamment avec l'éthylène. On ferme ensuite à la lampe et on porte le ballon à la température voulue.

Dans tous les cas, on obtient finalement l'éther iodhydrique ou tout autre analogue. La réaction est très-simple et répond à la formule suivante :



$$C^4H^4 + HI = C^4H^5I.$$

Une formule semblable représente la formation des éthers bromhydrique et chlorhydrique.

Voilà pour les carbures gazeux : ce sont ceux dont la manipulation offre le plus de difficultés.

Les carbures liquides se prêtent mieux aux expériences. Soit par exemple l'amylène : il suffit de placer dans un tube de verre vert très-résistant une couche du carbure, puis une couche de la solution aqueuse de l'hydracide. On ferme le tube à la lampe et on le chauffe à 100 ou 120 degrés, pendant un temps suffisant.

Dans le cas où les éthers que l'on se propose de pré-

parer sont moins volatils que l'éther chlorhydrique ordinaire, on peut opérer plus rapidement, en suivant une marche un peu différente. Si, par exemple, on veut préparer l'éther amylchlorhydrique, $C^{10}H^{11}Cl$, il suffit de prendre une solution récemment saturée d'acide chlorhydrique dans l'alcool absolu; on y ajoute peu à peu de l'amylène, comme nous le faisons en ce moment. Le carbure surnage quelques instants; mais, à la suite d'une agitation ménagée, il se dissout complétement. Un vif dégagement de chaleur se produit aussitôt et la réaction s'effectue très-rapidement. J'ajoute une certaine quantité d'eau au mélange, et vous voyez se séparer un liquide huileux. Ce liquide est l'éther amylchlorhydrique, formé sous vos yeux et d'une manière presque instantanée. Cependant, pour être complétée, la réaction exigera un contact de quelques heures.

Nous avons obtenu l'éther amylchlorhydrique, nous le séparons par décantation et nous l'agitons avec une solution aqueuse de potasse. Après cette opération, qui le débarrasse de quelques traces d'acide demeuré en dissolution, c'est une substance neutre, qui ne précipite pas les sels d'argent. Elle renferme cependant du chlore, car elle brûle avec une flamme fuligineuse teintée de vert, caractéristique des composés chlorés. Pour bien apercevoir cette couleur verte de la flamme, souvent masquée par l'abondance du dépôt de charbon, l'expérience doit être faite sur quelques gouttes d'éther seulement, et en présence d'un grand excès d'air. Par suite de cette combustion, l'acide chlorhydrique engagé dans la combinaison et devenu en quelque sorte latent, reparaît : sa présence peut être manifestée très-facilement au moyen du nitrate d'argent.

La réaction qui s'est produite ici entre l'hydracide et

l'amylène est une synthèse directe, analogue à la combinaison de l'éthylène avec le même hydracide :



$$C^{10}H^{10} + HCl = C^{10}H^{11}Cl.$$

Jusqu'ici nous avons présenté des expériences dans lesquelles le carbure et l'hydracide se combinent à équivalents égaux ; on obtient ainsi des éthers correspondants aux alcools proprement dits ou monoatomiques. Mais la méthode s'applique également à la formation des alcools polyatomiques.

Voici, par exemple, de l'acétylène, C^4H^2. Mettons ce gaz en contact, dans un flacon, avec une solution aqueuse saturée d'acide iodhydrique. L'acétylène se combine peu à peu avec l'hydracide, dès la température ordinaire et dans l'espace de quelques semaines. Un liquide pesant se précipite; c'est un éther diiodhydrique, dérivé de l'acétylène :



$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^4I^2.$$

Cet éther est neutre, il distille presque sans décomposition à 182 degrés. Il est isomérique, mais non identique avec l'iodure d'éthylène, corps cristallisé et moins stable que lui. Enfin, on peut regarder comme certain que ce nouvel éther, traité par les mêmes procédés que l'iodure d'éthylène, fournirait un alcool diatomique, $C^4H^6O^4$, isomérique du glycol. Mais je n'insiste pas sur ces faits; je me borne à vous les signaler, pour vous montrer toute la généralité des méthodes que je développe devant vous.

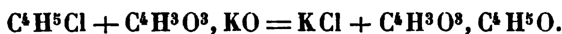
Il résulte de ces expériences que nous pouvons, en général, former par synthèse des éthers en combinant la plupart des carbures d'hydrogène avec les hydracides. Cependant nous n'avons atteint par là que la moitié du résultat que nous poursuivons. Il faut maintenant ré-

soudre cette seconde question : comment préparer les alcools correspondants à ces éthers?

Traiter ces éthers par la potasse en présence de l'eau; telle est l'idée qui se présente d'abord. Mais cette réaction n'est pas nette : l'alcool ne forme même, le plus souvent, qu'une minime portion du produit auquel elle donne naissance. La potasse dissoute dans l'alcool ordinaire doit être rejetée d'une manière à peu près absolue. Non-seulement il est plus ou moins difficile de séparer l'alcool de nouvelle formation et l'alcool introduit dans la réaction; mais cette réaction en général ne reproduit pas un alcool correspondant à l'éther chlorhydrique. A la place de cet alcool, il se forme un éther mixte et dont le dédoublement ne présenterait pas moins de difficultés que celui de l'éther chlorhydrique.

Dans cette circonstance, la marche qu'il convient d'adopter consiste à transformer d'abord les éthers à hydracides en éthers à oxacides, puis à opérer la décomposition de ces derniers par la potasse, ce qui ne présente plus aucune difficulté.

A cet effet, on met l'éther chlorhydrique en contact avec de l'acétate de soude, par exemple, dans un tube scellé, et on maintient le tout pendant quarante heures environ à la température de 140 degrés. On peut représenter la réaction qui s'opère de la façon suivante :

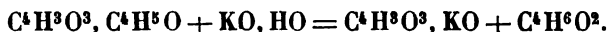


$$C^4H^5Cl + C^4H^3O^3, KO = KCl + C^4H^3O^3, C^4H^5O.$$

Nous faisons usage ici du symbole de l'oxyde d'éthyle, parce que son emploi est commode dans le cas présent.

On pourrait recourir à d'autres sels pour effectuer la même métamorphose : mais le principe de la réaction serait toujours le même. Nous y reviendrons ailleurs avec plus de détails.

L'éther acétique étant obtenu, on l'isole par distillation, puis on le chauffe avec de la potasse, en présence de l'eau. Il se décompose peu à peu. Au bout de dix à quinze heures de contact, à 100 degrés, soit dans une cornue, soit dans un tube scellé, on régénère l'alcool, comme l'indique l'équation suivante :



$$C^4H^3O^3, C^4H^5O + KO, HO = C^4H^3O^3, KO + C^4H^6O^2.$$

La suite des transformations en vertu desquelles l'éther chlorhydrique se change en alcool, peut être résumée par cette relation théorique :



$$C^4H^5Cl - HCl + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Tel est le second procédé général, à l'aide duquel on réalise la synthèse des alcools par hydratation. Ce procédé fait intervenir trois réactions successives, savoir :

1° La combinaison du carbure avec un hydracide;

2° La transformation de l'éther à hydracide en éther à oxacide;

3° Enfin la décomposition de ce dernier éther par la potasse.

En suivant cette marche, on exécute une réaction de plus que dans le premier procédé, fondé sur l'emploi successif de l'acide sulfurique et de l'eau. Cependant, en somme, ce second procédé est d'une application facile, plus générale, même à certains égards, que celle du premier.

DIXIÈME LEÇON.

(8 Mars 1864.)

Formation des carbures d'hydrogène au moyen de l'eau et de l'acide carbonique.

SOMMAIRE. — Difficultés qui s'opposent à la formation des matières organiques par la réduction de l'eau et de l'acide carbonique. — Analogie de cette réaction avec la formation naturelle des principes organiques dans la végétation.

Réduction de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfocarbonique. — Conditions de l'expérience. — Formation du gaz des marais.

Réduction de l'eau et de l'acide carbonique. — Degrés successifs. — Oxyde de carbone. — Synthèse de l'acide formique. — Sa transformation en gaz des marais.

Messieurs,

Jusqu'ici nous avons exposé une première méthode générale pour former les corps organiques par la combinaison des éléments. En effet, nous avons préparé d'abord un carbure d'hydrogène, l'acétylène, C^4H^2, par l'union du carbone avec l'hydrogène; différentes additions d'hydrogène ont ensuite transformé l'acétylène en deux autres carbures, l'éthylène, C^4H^4, et l'hydrure d'éthylène, C^4H^6. Enfin l'hydratation des deux premiers carbures a fourni les alcools, et par conséquent tout l'ensemble de leurs dérivés.

Nous allons maintenant chercher à obtenir les mêmes résultats, c'est-à-dire la formation des carbures d'hydrogène et la formation des alcools, en partant, non plus des éléments simples, carbone et hydrogène, mais de ces mêmes éléments complétement oxydés, c'est-à-dire de l'acide carbonique et de l'eau. Ce sont précisément les

deux sources du carbone et de l'hydrogène qui font partie des êtres organisés.

A ce point de vue, le problème que nous nous posons présente un très-grand intérêt. Il nous met sur la voie du procédé le plus général qui préside à la formation des matières organiques dans la nature. Les végétaux, en effet, absorbent l'acide carbonique de l'air et en retiennent le carbone ; ils prennent l'eau et en retiennent l'hydrogène : ce sont les principes ainsi formés par les végétaux qui servent ensuite à la nutrition des animaux. Or ce que font les végétaux dans la nature, avec le concours encore mystérieux de la lumière solaire, nous pouvons le faire actuellement dans nos laboratoires, au moyen des méthodes que nous allons exposer.

Il s'agit aujourd'hui de faire entrer le carbone de l'acide carbonique et l'hydrogène de l'eau en combinaison réciproque. A première vue, c'est là une entreprise fort difficile. En effet, l'eau et l'acide carbonique sont des composés très-stables; ils résistent à l'influence de températures très-élevées et de réactifs très-énergiques. Or, il s'agit de les transformer en composés beaucoup moins stables, très-destructibles par la chaleur et par les réactifs. Il faut donc ici renverser, en quelque sorte, le jeu des affinités naturelles. De là des difficultés que nous n'avons pas rencontrées dans les réactions qui reposent sur la méthode précédemment exposée, méthode dans laquelle nous avons suivi, au contraire, la pente naturelle des affinités.

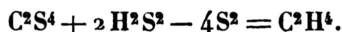
Les méthodes que nous allons développer pour résoudre ce nouveau problème reposent sur un principe analogue à ceux que l'on emploie en Chimie minérale, conformément à la règle à laquelle nous nous sommes assujettis. Nous ferons agir sur l'eau et sur l'acide carbonique cer-

tains agents réducteurs, capables d'enlever l'oxygène, de façon à mettre le carbone et l'hydrogène en présence à l'état naissant. Tel sera le principe général de nos synthèses : nous userons, pour l'appliquer, d'artifices particuliers et qui varieront suivant les cas.

Pour bien faire concevoir les procédés à l'aide desquels nous réussissons à réduire l'acide carbonique et l'eau, et avant d'exposer ces procédés, nous allons d'abord résoudre un problème identique en principe, mais plus simple dans la pratique. Au lieu des composés oxygénés du carbone et de l'hydrogène, nous prendrons pour sources de ces éléments leurs composés sulfurés, les derniers étant beaucoup plus faciles à réduire que les premiers.

Soient donc le sulfure de carbone ou acide sulfocarbonique, C^2S^4, qui correspond à l'acide carbonique, C^2O^4, et l'acide sulfhydrique, H^2S^2, qui correspond à l'eau, H^2O^2. Observons, d'ailleurs, que ces deux composés sulfurés peuvent être formés, aussi bien que les deux composés oxygénés correspondants, par la combinaison directe des éléments : les composés organiques qui en dérivent procèdent donc également d'une synthèse totale.

Le premier de ces deux corps, le sulfure de carbone, fournira le carbone; le second, l'acide sulfhydrique, fournira l'hydrogène. Il s'agit d'enlever le soufre à tous deux à la fois, et simultanément; les deux autres éléments mis en présence à l'état naissant s'uniront. Le carbure que nous obtiendrons ainsi correspond au sulfure de carbone par le rapport de ses éléments :



$$C^2S^4 + 2H^2S^2 - 4S^2 = C^2H^4.$$

Ce carbure d'hydrogène, représenté par la formule C^2H^4, est le formène ou gaz des marais.

Quel procédé emploierons-nous pour enlever le soufre?

Nous nous servirons évidemment d'un corps ayant de l'affinité pour cet élément. Les métaux se présentent tout d'abord; le cuivre surtout donne les résultats les plus prompts et les plus élégants. La réaction qui se produit est fort simple, et peut être représentée ainsi :



$$C^2S^4 + 2H^2S^2 + 16Cu = C^2H^4 + 8Cu^2S.$$

On obtient du formène et du protosulfure de cuivre.

Dans quelles conditions réaliserons-nous l'expérience?

A la température ordinaire, il ne se produit rien; c'est à partir du rouge sombre que s'opère la réaction du cuivre sur les composés sulfurés. Mais, si la température est supérieure au rouge sombre, le formène peut être lui-même décomposé. L'expérience est donc limitée dans un étroit intervalle. En résumé, il faut faire passer un courant d'acide sulfhydrique, chargé de vapeur de sulfure de carbone, sur du cuivre chauffé au rouge sombre.

L'appareil se compose d'un flacon où se produit l'hydrogène sulfuré, d'un second flacon où le gaz est lavé dans l'eau, d'un tube rempli de chlorure de calcium, d'un ballon, dans lequel l'hydrogène sulfuré passe ensuite et où il se trouve en contact avec du sulfure de carbone, soit froid, soit légèrement échauffé; enfin d'un large tube en verre vert peu fusible et rempli de tournure de cuivre fortement tassée. Ce tube, que traverse le gaz chargé de sulfure de carbone, peut être chauffé au rouge sombre à l'aide d'une longue grille que l'on charge de charbon.

Pour purifier le formène, on fait passer le gaz, au sortir du tube, d'abord dans un flacon vide, puis dans une solution d'acétate de plomb, qui lui enlève l'hydrogène sulfuré non décomposé; enfin on le recueille sur l'eau. Dès que l'acétate de plomb commence à brunir, il faut arrêter

l'opération, pour éviter la présence des vapeurs du sulfure de carbone non décomposé.

Si on voulait préparer une plus grande quantité de formène par ce procédé, il conviendrait d'augmenter les proportions des diverses parties de l'appareil, et surtout de remplacer le tube de verre où s'opère la réaction par un vase de cuivre ovoïde, portant deux longs tubes soudés à ses extrémités, et capable de contenir quelques kilogrammes de tournure de cuivre. Je vous présente un vase de ce genre qui a servi à l'exécution de mes expériences.

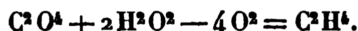
Voici le gaz obtenu. C'est du formène mélangé avec une certaine quantité d'hydrogène libre, produit en même temps. Ce gaz brûle, comme vous le voyez, avec une flamme peu éclairante, et une production considérable d'acide carbonique.

Il reste à isoler le gaz des marais à l'état de pureté. On y parvient en agitant le mélange gazeux avec un dissolvant tel que l'alcool, qui le dissout en proportion considérable, tandis qu'il absorbe à peine l'hydrogène. On emploie de l'alcool absolu, préalablement bouilli et dont le volume s'élève à plusieurs fois celui du gaz que l'on se propose de traiter. On agite le tout pendant quelques instants, on sépare l'alcool, puis on en dégage le formène en faisant bouillir ce dissolvant. On lave le gaz obtenu en dernier lieu avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, afin de le débarrasser des vapeurs d'alcool.

Nous avons ainsi résolu cette première question : obtenir le gaz des marais, en désulfurant, dans une même réaction, les composés du carbone et de l'hydrogène avec le soufre. Revenons maintenant à notre problème principal et proposons-nous de désoxyder l'eau et l'acide

carbonique. Nous y parviendrons suivant un mécanisme analogue au précédent, quoique plus compliqué.

Ici l'acide carbonique apporte le carbone, l'eau apporte l'hydrogène; pour obtenir le gaz des marais par la réaction des éléments naissants, il ne s'agit que d'ôter l'oxygène :



$$C^2O^4 + 2H^2O^2 - 4O^2 = C^2H^4.$$

On y réussit en partageant la réduction de l'acide carbonique en deux temps, ce corps étant trop stable pour que nous puissions séparer tout son oxygène d'un seul coup et à une basse température.

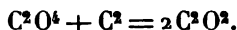
Nous enlèverons d'abord à l'acide carbonique la moitié de l'oxygène; nous obtiendrons ainsi l'oxyde de carbone :



$$C^2O^4 - O^2 = C^2O^2.$$

Puis nous désoxyderons l'oxyde de carbone et l'eau, dans une même réaction, de façon à obtenir la réunion du carbone et de l'hydrogène naissants.

Développons cette suite de réactions. La première consiste à changer l'acide carbonique en oxyde de carbone. On y parvient aisément : il suffit de faire passer un courant d'acide carbonique sur du charbon chauffé au rouge, suivant une expérience classique pour la préparation de l'oxyde de carbone. La réaction est celle-ci :



$$C^2O^4 + C^2 = 2C^2O^2.$$

Au lieu de charbon, nous pourrions employer un métal, le fer, par exemple, et chauffer un mélange de fer et de carbonate de baryte. Voici l'expérience.

L'oxyde de carbone obtenu, au lieu de poursuivre sans désemparer sa désoxydation, en même temps que celle de l'eau, nous combinerons d'abord cet oxyde de carbone avec l'eau elle-même, de façon à engager les deux corps

au sein d'un même composé, dont la réduction consécutive les présentera l'un à l'autre à l'état naissant, et dans les conditions les plus favorables. Ce composé d'eau et d'oxyde de carbone, qui joue ici le rôle d'intermédiaire, est l'acide formique, $C^2H^2O^4$:



$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4.$$

Exposons donc comment on réalise la formation de l'acide formique, au moyen de l'eau et de l'oxyde de carbone. Le mécanisme de cette formation présente diverses particularités intéressantes et sur lesquelles je crois utile de m'étendre avec détails.

Les affinités de l'eau étant peu énergiques, la combinaison de ce corps avec l'oxyde de carbone ne s'opère pas directement. Nous devrons donc faire intervenir une affinité plus puissante; celle d'une base se présente d'elle-même, puisqu'il s'agit de former un acide.

Pour faire la synthèse de l'acide formique, on place dans un ballon à long col une certaine quantité d'hydrate de potasse, à laquelle on ajoute une petite quantité d'eau. Après avoir effilé le col du ballon à la lampe, on le remplit d'oxyde de carbone par déplacement, et aussi exactement que possible, puis on le ferme en fondant la partie effilée.

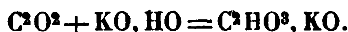
A froid, la réaction n'est guère sensible dans les conditions de temps ordinaires. Aussi indique-t-on, dans l'analyse gazeuse, comme procédé de séparation entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, l'absorption de ce dernier gaz par un fragment de potasse humide; l'oxyde de carbone est, dit-on, respecté. Le fait est vrai dans les circonstances où l'on opère ces séparations. Cependant, si on laissait le contact se prolonger pendant un temps considérable, la réaction entre l'alcali et l'oxyde de car-

bone se manifesterait peu à peu. Au bout de quelques jours, elle serait déjà sensible pour des mesures délicates. Au bout de quelques mois, la totalité du gaz se trouverait absorbée. Mais ce délai est un peu long; nous pouvons accélérer la réaction, conformément à la règle ordinaire, par une élévation de température.

Nous chaufferons au bain-marie, à la température de 100 degrés, pendant soixante-dix ou quatre-vingts heures, le ballon préparé comme il vient d'être dit : dans ces conditions, la réaction s'opère et devient complète. Avec une température plus élevée, à 200 degrés par exemple, les choses eussent marché plus rapidement encore; mais les pressions intérieures que le ballon supporte de la part de la vapeur d'eau sont alors trop considérables : on risque de le voir éclater.

L'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse, dans les conditions que nous venons de signaler, est, disons-nous, complète. Voici en effet un ballon qui a été maintenu à la température de 100 degrés pendant un temps suffisant. Je casse la pointe du ballon sous le mercure, et vous voyez le mercure se précipiter dans le vase et le remplir rapidement.

Le gaz a donc disparu, il s'est changé en formiate de potasse :



$$C^2O^2 + KO, HO = C^2HO^3, KO.$$

Ainsi, dès le début de nos synthèses, nous rencontrons encore une fois le rôle du temps, si nécessaire à la formation des matières contenues dans les tissus des végétaux et des animaux, et qui se trouve être également, comme on pouvait s'y attendre, l'une des conditions de la reproduction artificielle de ces mêmes matières organiques.

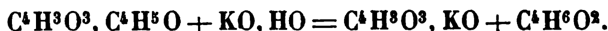
En effet, l'acide formique que nous venons d'obtenir

n'est pas un simple produit de laboratoire : c'est un corps très-répandu dans la nature, On le rencontre dans les sécrétions de certains animaux, tels que les fourmis rouges et les chenilles processionnaires ; il se trouve également répandu dans les tissus et dans les organes d'un grand nombre de végétaux et d'animaux. Cet acide est donc un premier composé organique, aussi bien par sa composition ternaire que par sa facile décomposition : il va nous servir d'intermédiaire pour la synthèse des carbures d'hydrogène.

Mais avant d'en venir à ces nouvelles expériences, assurons la marche de notre démonstration expérimentale par les vérifications nécessaires : les unes sont relatives à l'existence de l'acide formique que nous déclarons avoir obtenu, les autres à l'identité de cet acide artificiel avec l'acide naturel qui porte le même nom.

Soit d'abord les réactions générales de l'acide formique. La présence de l'acide formique dans la liqueur alcaline que contient notre ballon peut être constatée de diverses manières. Cet acide, libre ou combiné, jouit, par exemple, de la propriété de réduire les sels d'argent. Mettons une certaine quantité de formiate de soude en contact avec une solution de nitrate d'argent, nous voyons d'abord se former un précipité de formiate d'argent; puis, en portant à l'ébullition, le formiate d'argent disparaît et est remplacé par de l'argent métallique et par de l'acide carbonique. Il suffira donc de neutraliser notre liqueur, qui contient un grand excès de potasse, et de la mélanger avec du nitrate d'argent, puis de chauffer le tout, pour obtenir une certaine quantité d'argent réduit. C'est là une première vérification. Mais elle ne suffit pas : pour plus de rigueur nous devrons isoler l'acide formique, en distillant la liqueur, après y avoir ajouté un acide plus éner-

L'éther acétique étant obtenu, on l'isole par distillation, puis on le chauffe avec de la potasse, en présence de l'eau. Il se décompose peu à peu. Au bout de dix à quinze heures de contact, à 100 degrés, soit dans une cornue, soit dans un tube scellé, on régénère l'alcool, comme l'indique l'équation suivante :



$$C^4H^3O^3, C^4H^5O + KO, HO = C^4H^3O^3, KO + C^4H^6O^2.$$

La suite des transformations en vertu desquelles l'éther chlorhydrique se change en alcool, peut être résumée par cette relation théorique:



$$C^4H^5Cl - HCl + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Tel est le second procédé général, à l'aide duquel on réalise la synthèse des alcools par hydratation. Ce procédé fait intervenir trois réactions successives, savoir :

1° La combinaison du carbure avec un hydracide;

2° La transformation de l'éther à hydracide en éther à oxacide;

3° Enfin la décomposition de ce dernier éther par la potasse.

En suivant cette marche, on exécute une réaction de plus que dans le premier procédé, fondé sur l'emploi successif de l'acide sulfurique et de l'eau. Cependant, en somme, ce second procédé est d'une application facile, plus générale, même à certains égards, que celle du premier.

DIXIÈME LEÇON.

(8 Mars 1864.)

Formation des carbures d'hydrogène au moyen de l'eau et de l'acide carbonique.

SOMMAIRE. — Difficultés qui s'opposent à la formation des matières organiques par la réduction de l'eau et de l'acide carbonique. — Analogie de cette réaction avec la formation naturelle des principes organiques dans la végétation.

Réduction de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfocarbonique. — Conditions de l'expérience. — Formation du gaz des marais.

Réduction de l'eau et de l'acide carbonique. — Degrés successifs. — Oxyde de carbone. — Synthèse de l'acide formique. — Sa transformation en gaz des marais.

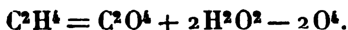
Messieurs,

Jusqu'ici nous avons exposé une première méthode générale pour former les corps organiques par la combinaison des éléments. En effet, nous avons préparé d'abord un carbure d'hydrogène, l'acétylène, C^4H^2, par l'union du carbone avec l'hydrogène; différentes additions d'hydrogène ont ensuite transformé l'acétylène en deux autres carbures, l'éthylène, C^4H^4, et l'hydrure d'éthylène, C^4H^6. Enfin l'hydratation des deux premiers carbures a fourni les alcools, et par conséquent tout l'ensemble de leurs dérivés.

Nous allons maintenant chercher à obtenir les mêmes résultats, c'est-à-dire la formation des carbures d'hydrogène et la formation des alcools, en partant, non plus des éléments simples, carbone et hydrogène, mais de ces mêmes éléments complétement oxydés, c'est-à-dire de l'acide carbonique et de l'eau. Ce sont précisément les

isoler le formène pur, il faudra recourir à un dissolvant, conformément à ce qui a été dit plus haut (p. 151).

En résumé, nous avons transformé l'acide carbonique en oxyde de carbone, puis l'oxyde de carbone en acide formique, et enfin l'acide formique en formène. Nous avons donc opéré sur l'eau et l'acide carbonique la même métamorphose définitive que sur le sulfure de carbone et l'acide sulfhydrique. Le gaz des marais tire effectivement ici son hydrogène de 2 équivalents d'eau, $2H^2O^2$, et son carbone de 1 équivalent d'acide carbonique, C^2O^4 :



$$C^2H^4 = C^2O^4 + 2H^2O^2 - 2O^4.$$

Huit équivalents d'oxygène ont été enlevés à ces deux corps par deux réactions successives. Dans la première, 2 équivalents d'oxygène ont été séparés de l'acide carbonique, en produisant de l'oxyde de carbone. Dans la seconde, c'est-à-dire en décomposant le formiate de baryte, 2 nouveaux équivalents d'oxygène ont été enlevés à l'oxyde de carbone et 4 autres à l'eau. Ce qui donne à la réaction une apparence compliquée, c'est que la dernière réduction s'opère au moyen d'une autre portion d'oxyde de carbone. En effet, sur 4 équivalents d'acide formique, un seul fournit son carbone au formène, c'est-à-dire que sur 4 équivalents de l'acide carbonique primitif, $4C^2O^4$, un seul se trouve définitivement transformé en carbure d'hydrogène, les trois autres se régénérant à la fin des réactions. De même, sur les 4 équivalents d'eau mis en jeu, $4H^2O^2$, 2 se retrouvent à la fin en nature, l'hydrogène des deux autres ayant seul concouru à la production du carbure d'hydrogène.

Cependant, en répétant les expériences qui viennent d'être décrites sur l'acide carbonique et sur l'eau ainsi régénérés, on peut en transformer une nouvelle propor-

tion en gaz des marais. On peut alors réitérer l'opération sur l'acide carbonique et l'eau, qui reparaissent à la fin de cette seconde expérience. En un mot, en poursuivant ainsi, et par une suite d'opérations méthodiques, on parviendra à changer entièrement le carbone et l'hydrogène d'une proportion donnée d'eau et d'acide carbonique en carbure d'hydrogène. C'est ce qui achève de donner à notre synthèse son caractère démonstratif.

ONZIÈME LEÇON.

(11 Mars 1864.)

Synthèse des alcools par l'oxydation des carbures d'hydrogène.

SOMMAIRE. — Objet que l'on se propose. — Pourquoi on n'emploie pas l'oxydation directe.

Action du chlore sur les matières organiques, par addition et par substitution.

Principes de la formation des alcools par oxydation indirecte.

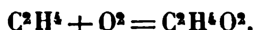
Synthèse de l'alcool méthylique. — Action du chlore sur le gaz des marais. — Détails d'exécution. — Éther méthylchlorhydrique.

MESSIEURS,

Le formène, obtenu par la réduction de l'eau et de l'acide carbonique, va nous servir comme point de départ pour préparer les alcools et leurs dérivés. Dans la formation de l'alcool qui correspond à ce carbure d'hydrogène, nous suivrons la seconde méthode synthétique, que nous avons désignée sous le nom de *méthode d'oxydation*.

Quels sont les principes sur lesquels repose cette méthode? comment la met-on à exécution? C'est ce que nous allons examiner successivement.

La réaction qu'il s'agit d'effectuer est la suivante :



$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

On ajoute à 1 équivalent de formène 2 équivalents d'oxygène, et on obtient l'*alcool méthylique*.

Cette fixation ne s'opère pas directement. Si l'on cherche, en effet, à unir directement le formène avec l'oxygène, la réaction n'a lieu qu'à une température élevée, et dans les conditions où une combustion com-

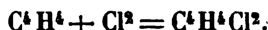
plète se produit; on obtient seulement de l'eau et de l'acide carbonique. La combinaison directe ne peut donc être employée.

L'oxydation, réalisée à l'aide des substances qui cèdent facilement leur oxygène, telles que l'acide azotique et certains oxydes métalliques que l'on a coutume d'employer en Chimie minérale, ne donne pas davantage de bons résultats.

Il faut recourir à une méthode indirecte : introduire d'abord du chlore dans le gaz des marais, puis remplacer le chlore par de l'oxygène. Quelques développements sont ici nécessaires.

L'action du chlore sur les matières organiques s'exerce suivant deux modes essentiellement distincts, par *addition* et par *substitution*.

1° *Addition*. Le chlore peut s'ajouter directement à un composé organique; c'est ainsi qu'il s'ajoute à l'éthylène :



$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2.$$

Cette réaction est très-générale; elle est applicable notamment à tous les carbures de la série de l'éthylène, à la plupart des autres et à une multitude de matières oxygénées, azotées, etc.

Le brome exerce une action analogue; il est souvent préféré au chlore, tant en raison de sa liquidité, qui rend son dosage plus facile, que de l'énergie moindre et de la régularité plus grande de ses réactions.

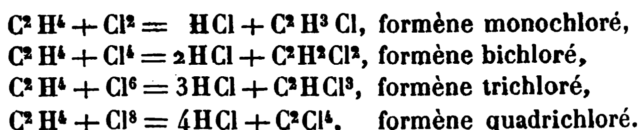
2° *Substitution*. Une partie du chlore employé enlève au composé organique une certaine quantité d'hydrogène, avec lequel il se combine et forme de l'acide chlorhydrique; tandis qu'une autre partie du chlore remplace l'hydrogène enlevé, équivalent pour équivalent. Cette

réaction s'applique, par exemple, au formène :



$$C^2H^4 + Cl^2 = HCl + C^2H^3Cl.$$

Non-seulement on peut enlever ainsi au formène 1 équivalent d'hydrogène, mais l'action peut être poussée plus loin, et jusqu'à ôter 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène au formène ; autant d'équivalents d'hydrogène sont éliminés, autant d'équivalents de chlore sont mis à leur place, conformément à une loi formulée par M. Dumas, il y a trente ans :



$$C^2H^4 + Cl^2 = HCl + C^2H^3Cl, \text{ formène monochloré,}$$
$$C^2H^4 + Cl^4 = 2HCl + C^2H^2Cl^2, \text{ formène bichloré,}$$
$$C^2H^4 + Cl^6 = 3HCl + C^2HCl^3, \text{ formène trichloré,}$$
$$C^2H^4 + Cl^8 = 4HCl + C^2Cl^4, \text{ formène quadrichloré.}$$

Ce deuxième genre d'action s'applique, pour ainsi dire, à toutes les matières organiques.

Nous produisons ainsi un composé chloré. Il est facile de remplacer ensuite dans ce composé le chlore par l'oxygène. En effet, le chlore ayant des affinités très-prononcées, que ne possède pas l'hydrogène, nous pourrons enlever le chlore à l'aide d'un alcali hydraté, ou par toute autre voie convenablement choisie. On peut résumer l'effet de ces actions en disant qu'elles reviennent toutes au principe suivant : éliminer les éléments de l'acide chlorhydrique et les remplacer par les éléments de l'eau.

Avant d'aller plus loin, nous ferons remarquer que la méthode que nous exposons est applicable, non-seulement à la formation d'un alcool au moyen d'un carbure d'hydrogène, mais plus généralement à l'oxydation d'une matière organique quelconque. On parvient, en effet, dans un très-grand nombre de cas, à réaliser cette oxydation en fixant d'abord sur la matière un certain nombre d'équivalents de chlore, ajoutés soit directement, soit en

remplacement d'un même nombre d'équivalents d'hydrogène. Puis on remplace le chlore par un nombre égal d'équivalents d'oxygène, tantôt purement et simplement, tantôt avec addition simultanée d'un certain nombre d'équivalents d'eau.

C'est l'ensemble de ces phénomènes qui fournit les données nécessaires pour constituer notre méthode de synthèse des alcools par l'oxydation des carbures d'hydrogène. La méthode se résume ainsi :

Dans une première réaction, nous remplaçons une certaine portion de l'hydrogène du carbure primitif par le chlore en quantité équivalente :



$$C^2H^4 - H + Cl = C^2H^3Cl.$$

Dans une seconde réaction, nous enlevons les éléments de l'acide chlorhydrique et nous les remplaçons par les éléments de l'eau; ce qui, du même coup, restitue au corps l'hydrogène contenu dans le carbure primitif et lui ajoute l'oxygène :



$$C^2H^3Cl - HCl + H^2O^2 = C^2H^4O^2.$$

On obtient ainsi l'alcool méthylique et une infinité d'autres alcools.

La réaction est définie en principe; venons aux procédés d'exécution, tels que je les ai développés en effectuant la synthèse de l'alcool méthylique.

Il faut d'abord faire agir le chlore sur le formène et obtenir le formène monochloré, corps identique avec l'éther méthylchlorhydrique. Nous nous appuierons ici, comme nous avons soin de le faire toujours, sur les principes usités en Chimie minérale, mais en observant que nous agissons sur des composés moins stables. Vous savez comment on met en jeu l'affinité réciproque du

chlore et de l'hydrogène. Si les deux gaz, c'est-à-dire le chlore et l'hydrogène, sont mélangés et maintenus à la température ordinaire, dans une obscurité parfaite, on n'observe aucune action. Pour provoquer la combinaison, il faut faire intervenir, soit la chaleur, soit la lumière.

Étudions maintenant l'action de ces deux agents, non plus sur le chlore et sur l'hydrogène libre, mais sur le chlore et sur le formène, gaz hydrogéné. D'après notre formule,



$$C^2H^4 + Cl^2 = HCl + C^2H^3Cl,$$

nous voyons que pour 1 équivalent de formène, il faut employer 2 équivalents de chlore : les deux gaz doivent donc être mélangés à volumes égaux. Si le mélange est maintenu dans l'obscurité, il n'y a aucune réaction, pas plus qu'entre le chlore et l'hydrogène libre.

Essayons l'influence de la chaleur. Nous enflammons un mélange de formène et de chlore : le mélange brûle aussitôt avec production d'acide chlorhydrique et dépôt de charbon. Dans le cas où la décomposition est complète, elle peut être représentée ainsi :



$$C^2H^4 + Cl^4 = C^4 + 4HCl.$$

La réaction produite par la chaleur seule amène donc une destruction profonde; elle ne conduit pas au résultat cherché.

Venons à l'autre condition déterminante de la réaction du chlore sur l'hydrogène libre, c'est-à-dire à l'influence de la lumière. Exposons aux rayons solaires directs un mélange de formène et de chlore à volumes égaux : l'action a lieu aussitôt; elle se produit avec flamme, détonation, dépôt de charbon. Ce sont les mêmes phénomènes que produit la chaleur. Mais nous pouvons modérer la réaction produite par la lumière et la ménager

plus facilement que celle de la chaleur. Nous essayerons d'abord l'influence de la lumière diffuse : elle est trop faible et ne donne lieu à aucun effet bien sensible. Il faut donc tâcher de nous servir de la lumière solaire, mais en diminuant son action. On y parvient en exposant le mélange gazeux à l'action des rayons solaires réfléchis, non par un miroir, l'action serait encore trop énergique, mais par un mur blanc, ou par tout autre corps qui diffuse la lumière, au lieu de la réfléchir régulièrement. Dans ces conditions, la réaction se produit en effet, et le mélange gazeux se décolore rapidement : il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl. Ce dernier est le corps dont nous recherchons la formation.

Voici plusieurs flacons dans lesquels la réaction a eu lieu. Les gaz sont, comme vous le voyez, devenus incolores. La présence de l'acide chlorhydrique est facile à déceler par le nitrate d'argent, qui produit un précipité blanc et caséeux. Quant à l'éther méthylchlorhydrique, nous allons également le manifester. Agitons le gaz avec de la potasse solide et à peine humectée ; cet alcali absorbe l'acide chlorhydrique libre que renferme le gaz, sans agir immédiatement sur l'éther. Le gaz ainsi traité ne précipite plus le nitrate d'argent ; mais si nous l'enflammons, il brûle au contact de l'air avec la flamme verte caractéristique des composés chlorés. Agitons maintenant les gaz produits par cette dernière combustion avec une solution de nitrate d'argent, vous voyez se produire un dépôt abondant de chlorure d'argent, preuve manifeste de la formation de l'acide chlorhydrique à la suite de la combustion, et par conséquent de l'existence du chlore sous forme éthérée dans le gaz primitif.

Les deux produits de la réaction du chlore sur le for-

mène, acide chlorhydrique et éther méthylchlorhydrique, sont ainsi mis en évidence. Tous deux sont gazeux, comme vous pouvez le remarquer.

J'appelle votre attention sur le rôle que joue ici la lumière solaire. Nous retrouvons, en effet, dès les premiers pas dans l'ordre de la synthèse organique, cette influence de la lumière, si manifeste dans les transformations chimiques qui se produisent au sein des êtres vivants. C'est là un nouveau gage de l'identité fondamentale des forces qui agissent pour produire les métamorphoses chimiques, qu'il s'agisse de matière minérale ou de matière organique.

Pour poursuivre la suite de nos synthèses jusqu'à l'alcool méthylique, il faut isoler l'éther méthylchlorhydrique que nous venons de produire, et l'engager dans de nouvelles réactions.

Je dis qu'il faut d'abord isoler l'éther méthylchlorhydrique. En effet, le gaz chloré contenu dans ces flacons n'est pas pur, l'action n'étant pas aussi régulière que semblerait l'indiquer notre équation. Une partie du formène est demeuré inattaqué, tandis qu'une autre portion a éprouvé l'effet simultané de substitutions plus avancées : de là résultent divers produits plus chlorés, et jusqu'au formène perchloré, C^2Cl^4. Ce double phénomène s'explique fort bien par la formule suivante :



$$4C^2H^4 + 4Cl^2 = C^2Cl^4 + 4HCl + 3C^2H^4.$$

La production de ces substances ultrachlorées est rendue évidente par une simple inspection du flacon dans lequel l'expérience a été faite; on y aperçoit, en effet, quelques gouttelettes liquides et huileuses. Ce n'est pas tout : nos gaz étant humides, nous n'avons pu éviter certaines oxydations secondaires, dues à la décomposition

de l'eau par le chlore, conformément aux principes de la Chimie minérale; de là un peu d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Si j'insiste sur ces divers phénomènes secondaires, après avoir formulé la réaction générale dans toute sa netteté théorique, c'est afin de vous montrer les choses telles qu'elles se passent réellement dans presque toutes les réactions chimiques. La nature ne connaît guère la simplicité de nos formules.

En résumé, l'éther méthylchlorhydrique est mélangé de formène inattaqué, d'oxyde de carbone, etc.

Il est donc nécessaire d'isoler cet éther en nature, soit pour en vérifier complétement les caractères, soit pour le faire concourir à des réactions ultérieures. Nous nous servirons pour cela de la propriété qu'il possède de se dissoudre facilement dans l'acide acétique cristallisable, et de se dégager ensuite de cette dissolution, quand on vient à la porter à l'ébullition. Si, en effet, dans un flacon contenant de l'éther méthylchlorhydrique pur, et placé sur le mercure, nous introduisons, à l'aide d'une pipette courbe, une certaine quantité d'acide acétique, nous voyons le mercure monter dans le flacon, et, après un temps très-court, tout le gaz est absorbé.

Faisons la même expérience sur le gaz que nous avons obtenu tout à l'heure au moyen du formène, nous observons encore une absorption très-marquée, moins vive toutefois que celle à laquelle le gaz pur donne lieu. Ce phénomène atteste qu'il s'est produit de l'éther méthylchlorhydrique en quantité notable.

Portons maintenant à l'ébullition la solution obtenue, après l'avoir recueillie et placée dans un appareil convenable : nous voyons un gaz s'en dégager en abondance, c'est l'éther méthylchlorhydrique. On doit le recueillir sur le mercure, sa solubilité dans l'eau étant trop considérable.

Ce gaz est liquéfiable vers — 20 degrés; il est soluble dans l'acide acétique, etc.; il possède la composition, la condensation et toutes les propriétés de l'éther obtenu avec l'alcool naturel. Son coëfficient de solubilité dans l'eau est le même, comme il résulte d'expériences directes; enfin nous montrerons que les propriétés chimiques et les dérivés sont exactement les mêmes. Nous devons donc admettre que les deux corps sont identiques.

Il ne nous reste plus qu'à transformer cet éther en alcool méthylique. Ce sera l'objet de la prochaine Leçon.

DOUZIÈME LEÇON.

(15 Mars 1864.)

Synthèse des alcools par l'oxydation des carbures d'hydrogène (suite). — Conclusions générales de la première partie.

SOMMAIRE. — Transformation des éthers chlorhydriques en alcools. — Décomposition de l'éther méthylchlorhydrique par un acétate alcalin, — par le sulfate d'argent, — par la potasse.

Identité de l'alcool méthylique artificiel avec l'alcool naturel.

La synthèse des alcools par oxydation s'applique à une multitude de carbures d'hydrogène.

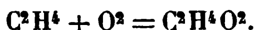
Rapprochements entre la formation des matières organiques dans les végétaux et la formation de ces mêmes matières dans nos laboratoires. — Rôle de l'oxyde de carbone.

Formation des matières organiques dans la nature par des voies purement minérales.

Messieurs,

Nous allons terminer aujourd'hui l'étude de la méthode d'oxydation appliquée à la formation des alcools. Rappelons d'abord en peu de mots les principes sur lesquels elle repose.

Il s'agit de fixer 2 équivalents d'oxygène sur le formène :



$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

Pour y parvenir, nous avons substitué 1 équivalent de chlore à 1 équivalent d'hydrogène dans le formène, C^2H^4 :



$$C^2H^4 - H + Cl = C^2H^3Cl.$$

Le corps C^2H^3Cl, que nous avons préparé ainsi, est l'éther méthylchlorhydrique. Ajoutant à cet éther 2 équivalents d'eau et lui enlevant 1 équivalent d'acide chlorhydrique, nous allons obtenir aujourd'hui l'alcool méthylique :



$$C^2H^3Cl + H^2O^2 - HCl = C^2H^4O^2.$$

On effectue cette réaction en se fondant sur un principe général très-simple, emprunté à la Chimie minérale, et dont l'application transportée en Chimie organique donne lieu à divers procédés. Ce principe consiste à déterminer l'élimination des éléments de l'acide chlorhydrique et à les remplacer, directement ou indirectement, par les éléments de l'eau. On suit ici une marche analogue à celle en vertu de laquelle, en Chimie minérale, on transforme un chlorure métallique dans un oxyde anhydre ou hydraté du même métal :



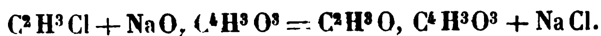
$$MCl + H^2O^2 - HCl = MO, HO.$$

C'est là d'ailleurs un problème que nous avons déjà résolu sommairement lorsque nous avons étudié la combinaison directe des hydracides avec l'éthylène et les autres carbures analogues. Mais il est nécessaire d'y revenir aujourd'hui avec plus de développement, principalement au point de vue des solutions effectives qu'il est susceptible de recevoir, et des manipulations par lesquelles on arrive aux résultats cherchés.

La transformation d'un éther chlorhydrique en alcool s'exécute, soit par l'action directe d'un alcali hydraté, soit par l'action d'un oxysel, qui donne naissance à un nouvel éther, plus facile à transformer en alcool que l'éther chlorhydrique.

Commençons par ce dernier procédé, qui est d'une application plus générale. Il comprend deux réactions successives.

Faisons agir, par exemple, l'acétate de soude sec sur l'éther méthylchlorhydrique ; nous obtenons de l'éther méthylacétique et du chlorure de sodium :



$$C^2H^3Cl + NaO, C^4H^3O^3 = C^2H^3O, C^4H^3O^3 + NaCl.$$

La réaction se produit en maintenant les corps en contact, pendant un certain temps, à la température de 150 ou 200 degrés. On opère sur l'éther méthylchlorhydrique, soit à l'état gazeux, ce qui exige des vases d'une grande capacité; soit à l'état liquide, ce qui réclame des vases extrêmement résistants, en raison de la grande tension exercée par les vapeurs de ce corps qui devient liquide seulement à — 22 degrés, sous la pression ordinaire. On peut encore opérer sur une solution dudit éther dans l'acide acétique cristallisable, toujours en présence d'un acétate alcalin. Dans tous les cas, la réaction étant terminée, on ouvre la pointe du tube et on en distille le contenu au bain-marie. On recueille à part l'éther méthylacétique qui bout à 56 degrés.

La réaction qui se produit ici peut être représentée d'une manière générale et indépendamment de l'alcali du sel que l'on fait intervenir par la formule suivante :



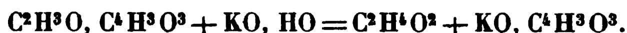
$$C^2H^3Cl + C^4H^4O^4 - HCl = C^6H^6O^4 = C^2H^3O, C^4H^3O^3.$$

On voit qu'en somme la réaction se réduit à la substitution d'un oxacide à un hydracide.

Ce que nous venons de faire avec l'acétate de soude, nous pouvons le répéter avec d'autres sels. Entre les sels d'argent, en particulier, et les éthers chlorhydriques, bromhydriques et surtout iodhydriques, la réaction s'opère à une température plus basse qu'entre les sels alcalins et les mêmes éthers. Avec un éther iodhydrique, la réaction, à l'égard des sels d'argent, commence dès la température ordinaire, comme vous le voyez ici.

Nous réussissons ainsi, en général, à obtenir au moyen d'un éther chlorhydrique la combinaison de l'alcool correspondant avec un oxacide, lequel est susceptible d'être facilement déplacé par une base. Pour opérer la mise en

liberté de l'alcool méthylique, par exemple, il suffit de faire agir à 100 degrés l'hydrate de potasse sur l'éther méthylacétique :



$$C^2H^3O, C^4H^3O^3 + KO, HO = C^2H^4O^2 + KO, C^4H^3O^3.$$

On obtient de l'acétate de potasse et de l'alcool méthylique, que l'on isole par distillation.

Arrêtons-nous un moment sur cette transformation directe d'un éther acétique en alcool et sur les causes qui la rendent en général plus facile à effectuer que la transformation directe en alcool de l'éther chlorhydrique : cette différence est attestée par une multitude d'expériences, et elle me paraît résulter d'une cause très-générale. Je pense en effet que cette résistance plus grande de l'éther chlorhydrique à l'action des bases doit être attribuée à ce que la formation d'un éther chlorhydrique, par la réaction de l'hydracide sur un alcool, donne lieu à un dégagement de chaleur plus considérable que la formation des éthers dérivés d'un oxacide organique, tel que l'acide acétique. Il en résulte que la destruction de l'éther chlorhydrique doit être plus lente et plus difficile que celle de l'éther acétique, toutes choses égales d'ailleurs.

Quoi qu'il en soit, les réactions que je viens d'exposer sont simples et générales : elles s'appliquent en principe à toute transformation d'un composé organique chloré dans un composé oxygéné correspondant.

Mais elles ne sont pas les seules susceptibles d'être mises en jeu. On peut, en effet, pour réaliser la régénération d'un alcool, se servir d'un autre procédé plus commode dans certains cas, quoique toujours fondé sur les mêmes notions.

Au lieu de former un éther volatil, tel que l'éther méthylacétique, on peut former un composé éthéré fixe

et cristallisable, et dès lors plus facile à isoler. Il suffit de déplacer l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique. Pour y parvenir avec l'éther méthylchlorhydrique, on fait agir sur cet éther le sulfate d'argent, en présence de l'acide sulfurique en excès.

On opère à 100 degrés et, avec le concours du temps, il se forme du chlorure d'argent et de l'acide méthylsulfurique :



$$C^2H^3Cl + AgO, SO^3 + SO^3, HO = C^2H^3O, HO, S^2O^6 + AgCl.$$

L'acide méthylsulfurique, étant saturé par du carbonate de baryte, produit du méthylsulfate de baryte :



$$C^2H^3O,\ BaO,\ S^2O^6.$$

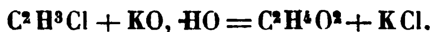
Ce sel est parfaitement défini et cristallisable : il est par conséquent plus facile à purifier que l'éther méthylacétique.

Si on le fait bouillir avec un alcali, tel que la potasse, la soude, la baryte, etc., on obtient de l'alcool méthylique et du sulfate de baryte :



$$C^2H^3O, BaO, S^2O^6 + BaO, HO = C^2H^4O^2 + 2(SO^3, BaO).$$

Il existe un troisième procédé, propre à régénérer un alcool de son éther chlorhydrique, procédé plus direct que les précédents, et qui réussit fort bien avec l'éther méthylchlorhydrique, mais qui est moins efficace avec les autres éthers chlorhydriques. C'est en raison de cette dernière circonstance que nous parlons en dernier lieu de ce procédé, parce qu'il est moins général dans son application. Il est basé sur l'action de la potasse. Cette action, appliquée à l'éther méthylchlorhydrique, donne lieu à du chlorure de potassium et à de l'alcool méthylique :



$$C^2H^3Cl + KO, HO = C^2H^4O^2 + KCl.$$

Quoique ce procédé soit plus particulier, cependant je crois devoir exposer en détail les manipulations à l'aide desquelles on effectue la réaction, parce que c'est celle à laquelle je me suis attaché principalement, lorsque j'ai exécuté la synthèse de l'alcool méthylique. Les manipulations sont d'ailleurs rendues plus intéressantes par cette circonstance que, les corps sur lesquels on opère étant gazeux, elles présentent quelques difficultés qui veulent être surmontées par des artifices spéciaux. Voici comment on procède.

On remplit d'abord un ballon à long col avec le gaz éther méthylchlorhydrique. C'est là une opération qui se présente souvent dans les expériences sur les carbures et sur les éthers, et qui peut s'exécuter de trois manières différentes :

1° On remplit le ballon avec du mercure et on y fait arriver un courant de gaz, après l'avoir renversé sur la cuve à mercure. Mais, pour qu'il soit possible de fermer ensuite le ballon à la lampe, il faut avoir effilé préalablement le col du ballon, avant de le remplir de mercure; cette circonstance le rend très-fragile. Le ballon étant rempli de gaz méthylchlorhydrique, on y introduit une solution concentrée de potasse caustique, on lave la partie effilée du tube avec quelques gouttes d'eau, afin d'enlever la potasse adhérente, enfin on scelle à la lampe.

2° Un second procédé, plus facile à mettre en usage que le premier, est spécialement applicable au cas où le gaz que l'on veut introduire dans le ballon est un gaz d'une préparation facile et abondante. Ce procédé consiste à remplir le ballon, en déplaçant l'air qu'il renferme par le gaz employé, après y avoir introduit d'avance les réactifs, et en avoir effilé le col. Dans ce cas, pour être sûr d'avoir déplacé tout l'air que contenait le ballon, il faut y

faire passer une quantité de gaz considérable, 15 à 20 volumes au moins. La perte du gaz est donc considérable; elle peut nous arrêter, dans le cas qui nous occupe en ce moment, car la préparation du formène monochloré pur est assez difficile, comme on l'a vu.

3° Enfin, et c'est le procédé que nous préférerons dans l'occasion présente, on peut, après avoir introduit la potasse dans le ballon, et effilé le col de celui-ci, mettre l'appareil en communication avec une machine pneumatique, à l'aide de laquelle on fait le vide. On met ensuite le ballon en communication avec un récipient placé sur la cuve à mercure, et contenant le gaz méthylchlorhydrique. De cette façon, pourvu que le vide ait été poussé assez loin, le ballon se remplit de gaz pur, et il ne reste plus qu'à le fermer à la lampe.

Quel que soit le procédé employé pour introduire le gaz dans le ballon, la potasse doit être en solution aqueuse et non alcoolique. Si l'on employait de l'alcool, non-seulement la séparation ultérieure de l'alcool ordinaire et de l'alcool méthylique deviendrait impraticable, mais il se produirait des réactions très-différentes de celle que l'on recherche. En effet, l'alcool méthylique ne se forme pas par la réaction de la potasse dissoute dans l'alcool sur l'éther méthylchlorhydrique, pas plus que sur la plupart des autres éthers chlorhydriques. Au lieu d'un alcool libre, dans cette circonstance, on obtient tantôt un carbure, tantôt un éther mixte, formé par la combinaison de l'alcool que l'on cherche à reproduire avec l'alcool employé comme dissolvant.

L'expérience étant disposée avec l'éther méthylchlorhydrique, on chauffe les ballons à 100 degrés, pendant quinze à vingt heures ou davantage, en se réglant d'après la réaction effectuée en même temps dans de petits tubes

ou ballons destinés à servir de témoins. Au bout de ce temps, la décomposition de l'éther méthylchlorhydrique est terminée. En effet, si on ouvre un de ces ballons sur la cuve, comme je le fais sous vos yeux, on voit le mercure s'élever dans le col, et le ballon en demeure entièrement rempli, au bout de quelques instants. Il reste à la partie supérieure un liquide contenant de l'alcool méthylique et des petits cristaux de chlorure de potassium, plus un excès d'eau et de potasse.

Pour isoler l'alcool, il suffit de réunir les liquides contenus dans plusieurs ballons et de distiller. L'alcool méthylique, bouillant à 66 degrés, passe dans les premiers produits. Par des distillations fractionnées, convenablement dirigées, on obtient finalement un liquide fort riche en alcool méthylique.

On le traite par le carbonate de potasse cristallisé, ainsi que nous avons fait pour l'alcool ordinaire. On sépare de la solution saline une couche légère que vous apercevez et qui est l'alcool méthylique. Cependant la séparation entre l'eau et l'alcool méthylique, par le carbonate de potasse, s'effectue moins complétement que celle de l'eau et de l'alcool vinique, attendu que ce dernier est moins soluble dans l'eau chargée de carbonate de potasse. Cette circonstance s'explique si l'on remarque que l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, étant plus oxygéné que l'alcool vinique, $C^4H^6O^2$, se rapproche davantage de l'eau par sa composition et par ses propriétés.

L'alcool méthylique que l'on obtient ainsi par synthèse, au moyen du gaz des marais, et dont je vous montre un échantillon, est identique à celui que donne la distillation du bois, et à celui que fournit la décomposition des éthers méthyliques renfermés dans certaines essences naturelles. Cette identité peut être constatée à l'aide des

diverses épreuves méthodiques dont nous avons signalé la nécessité. Ces épreuves sont :

1° L'étude de l'alcool méthylique lui-même. Ses propriétés physiques, sa densité, sa solubilité dans l'eau pure ou chargée de carbonate de potasse, son point d'ébullition, etc., sont les mêmes, quelle que soit son origine.

2° La formation des composés cristallisés. L'identité de ces composés entre l'alcool méthylique de synthèse et l'alcool méthylique ordinaire a été constatée en préparant le méthylsulfate de baryte et l'éther méthyloxalique; ce dernier cristallise très-facilement et est très-caractéristique.

3° Le cycle des transformations parallèles. Avec l'éther méthylchlorhydrique, nous avons préparé l'acide méthylsulfurique, puis le méthylsulfate de baryte : ce sel, traité à une température de 200 degrés environ par l'oxalate de potasse, produit l'éther méthyloxalique; enfin nous sommes revenus à l'alcool méthylique, en décomposant ce dernier éther par la potasse. Tous ces corps intermédiaires, depuis l'éther méthylchlorhydrique jusqu'à l'alcool méthylique, se produisent de la même manière et sont identiques, soit que l'on parte de l'alcool méthylique ordinaire, soit que l'on parte de l'alcool fabriqué avec du gaz des marais.

Telles sont les méthodes à l'aide desquelles on peut réaliser la synthèse des alcools par l'oxydation des carbures d'hydrogène. Nous avons décrit d'abord le principe de ces méthodes, puis nous sommes entrés dans les détails de l'exécution, en les appliquant à certains cas convenablement choisis. Ces méthodes sont générales et comprennent une infinité de formations semblables à la synthèse de l'alcool méthylique, et susceptibles d'être réalisées par les mêmes voies.

Le formène, en effet, c'est-à-dire le carbure sur lequel nous avons effectué ces réactions, est le type de toute une série de carbures d'hydrogène, aussi nombreux et aussi importants que les carbures compris dans la série dont l'éthylène représente le type et le terme fondamental. Or, de même que les méthodes applicables à l'hydratation de l'éthylène permettent de former des alcools avec tous les carbures analogues, de même les procédés généraux que nous avons suivis pour réaliser la transformation du formène en alcool, sont applicables à toute la série des carbures analogues au formène.

Soient, par exemple, les carbures de la forme $C^{2n}H^{2n+2}$, c'est-à-dire les carbures homologues du formène, tels que :

le formène	C^2H^4
l'hydrure d'éthylène.	C^4H^6
l'hydrure de propylène.	C^6H^8
l'hydrure de butylène.	C^8H^{10}
l'hydrure d'amylène.	$C^{10}H^{12}$
l'hydrure de caproylène.	$C^{12}H^{14}$
l'hydrure d'œnanthylène	$C^{14}H^{16}$

. . . .

Ces carbures, dont je viens d'écrire les formules sur le tableau, sont tous connus; ils se produisent dans un grand nombre de réactions organiques. C'est le mélange de ces carbures, à partir de l'hydrure de butylène, C^8H^{10}, qui constitue, pour la majeure partie, ces huiles de schiste, de naphte, de pétrole, etc., qui commencent à se répandre dans l'économie domestique. Ils ont été étudiés dans ces derniers temps par MM. Pelouze et Cahours, Schorlemmer, etc.

Tous les carbures analogues au formène sont susceptibles des mêmes réactions fondamentales; tous peuvent

être traités par la méthode que nous venons d'exposer et transformés en alcools correspondants, au même titre et de la même manière que le gaz des marais.

Ainsi, l'hydrure de caproylène, $C^{12}H^{14}$, fournit d'abord un éther chlorhydrique :



$$C^{12}H^{14} + Cl - H = C^{12}H^{13}Cl.$$

Puis cet éther est changé en alcool caproylique :



$$C^{12}H^{13}Cl + H^2O^2 - HCl = C^{12}H^{14}O^2.$$

La synthèse de l'alcool méthylique au moyen du formène, et celle de l'alcool ordinaire au moyen de l'éthylène sont donc les points de départ de toute une série de synthèses pareilles; car on peut, en général, soit par oxydation, soit par hydratation, transformer tout carbure d'hydrogène dans un alcool correspondant.

MESSIEURS,

Arrêtons-nous ici. Nous avons accompli la première partie de notre tâche, nous avons formé les matières organiques avec les matières minérales; nous avons opéré, par des méthodes générales, la synthèse totale d'un grand nombre de corps; nous l'avons fait, tantôt en partant des éléments libres, tantôt en partant de l'eau et de l'acide carbonique, c'est-à-dire des éléments complétement oxydés. Nous avons ainsi ouvert la route et franchi les premières étapes; nous pouvons maintenant poursuivre avec plus de facilité, car ces synthèses de carbures et d'alcools sont l'origine de toutes les autres. C'est pourquoi, avant d'aller plus loin, il me paraît utile de signaler quelques-unes des conséquences philosophiques qui résultent de ces premières formations. Je vais m'attacher à comparer les sources dont nous avons tiré nos matières organiques

12.

artificielles et les méthodes que nous avons suivies pour produire ces matières, avec les sources et les méthodes auxquelles la nature vivante a recours pour atteindre les mêmes résultats.

Je dis d'abord que la nature vivante tire les substances organiques des mêmes sources auxquelles nous les avons empruntées dans nos expériences de laboratoire. En effet, nous avons mis en œuvre l'eau et l'acide carbonique : or ce sont précisément l'acide carbonique et l'eau qui fournissent aux végétaux et aux animaux le carbone et l'hydrogène qu'ils renferment. Développons ces analogies.

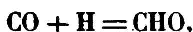
Par le concours de la lumière solaire et des parties vertes des végétaux, l'acide carbonique et l'eau sont décomposés; ils éprouvent une réduction telle, qu'il se dégage un volume d'oxygène égal à celui que renferme l'acide carbonique. C'est là un fait d'expérience. On peut le traduire en disant que, par le fait de la respiration végétale, l'eau passe à l'état d'hydrogène et l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone. Ces deux corps ainsi réduits réagissent l'un sur l'autre, à l'état naissant, et engendrent tous les composés naturels.

Or c'est précisément en réduisant l'acide carbonique et l'eau, sous des influences à la vérité bien différentes de celle de la lumière, que nous avons réalisé la combinaison réciproque du carbone et de l'hydrogène et la synthèse du gaz des marais, origine d'une multitude d'autres composés. D'après cette manière de voir, l'oxyde de carbone serait dans la nature vivante, aussi bien que dans nos formations artificielles, la source du carbone des matières organiques.

La présence si générale de l'acide formique dans les végétaux vient à l'appui de cette manière de voir. On peut également l'appuyer sur certaines expériences de M. Bous-

singault, d'après lesquelles l'oxyde de carbone libre apparaît dans la respiration des plantes, au moins lorsque cette respiration s'opère d'une manière imparfaite.

On peut aller plus loin. La formation des matières organiques dans les végétaux, par le fait de la réaction de l'oxyde de carbone sur l'hydrogène naissant, c'est-à-dire en vertu de l'action réciproque exercée entre les éléments, carbone, hydrogène et oxygène, mis en présence à équivalents égaux,


$$CO + H = CHO,$$

représente un phénomène comparable, à certains égards, avec celui que nous avons réalisé dans la décomposition du formiate de baryte par la chaleur. Le formiate de baryte, en effet, fournit à la fois ces mêmes éléments, carbone, hydrogène et oxygène, et les met en présence à équivalents égaux :


$$C^2HBaO^4 = CO^2, BaO + CHO.$$

Les réactions opérées entre ce même groupe d'éléments, CHO, déjà signalé dans les végétaux et qui se retrouve ici dans nos expériences synthétiques, donnent naissance aux carbures d'hydrogène, puis à la suite indéfinie des composés organiques que nous savons en dériver.

Cette comparaison entre les procédés naturels et les procédés de laboratoire montre bien comment des affinités, qui doivent être au fond identiques, puisqu'elles engendrent le même ordre de composés, parviennent à ce résultat en s'exerçant sur les mêmes systèmes d'éléments, quelle que soit la diversité apparente des conditions où elles se manifestent.

A la vérité, les principes que nous obtenons d'abord, dans nos synthèses artificielles, sont bien différents des principes qui se manifestent dans la synthèse végétale.

Les premiers sont très-simples et peu condensés, tandis que l'organisation végétale tend à engendrer les composés organiques dans l'état de condensation le plus élevé et dans l'état de complexité le plus grand possible. Ainsi l'amidon, la cellulose, les principes ligneux, sont des composés très-condensés, qui paraissent résulter de l'accumulation d'un grand nombre d'équivalents des principes sucrés, combinés les uns avec les autres (1); l'albumine, la fibrine et les principes azotés analogues sont également des substances complexes et condensées, comparables aux amides, et formées probablement par la réunion d'un certain nombre de principes plus simples. Il en est de même des corps gras naturels. On peut ici préciser davantage les idées, parce que la synthèse a éclairci complétement la constitution de cette classe générale de composés. Or, la synthèse prouve que la plupart des corps gras naturels, tels que la stéarine, l'oléine, etc., représentent l'état de combinaison le plus avancé auquel puisse parvenir un dérivé glycérique. Dans les êtres vivants, nous ne rencontrons guère de corps gras formés en vertu de ces combinaisons intermédiaires que l'art nous apprend à obtenir d'abord, avant de parvenir jusqu'aux combinaisons complétement saturées.

Ce sont là des circonstances remarquables et caractéristiques de la synthèse végétale. Mais il est facile de montrer qu'elles n'établissent aucune distinction radicale entre la synthèse naturelle et la synthèse artificielle. Toute la différence tient aux conditions dans lesquelles nous nous sommes placés jusqu'à présent pour réaliser nos formations.

---

(1) *Voir* mes Leçons professées à la Société chimique de Paris en 1862, p. 285 et suivantes.

En effet, c'est par une succession méthodique de réactions systématiquement graduées que nous produisons les matières organiques dans nos laboratoires; nous mettons les corps en présence deux à deux, en limitant les phénomènes par certaines conditions choisies à l'avance, de façon à les réduire au plus haut degré de netteté et de simplicité; nous nous efforçons ensuite d'isoler les corps obtenus; puis nous recommençons sur chacun d'eux la même suite d'expériences, afin d'obtenir un nouveau principe plus condensé. Cette marche est d'ailleurs la seule qui puisse nous éclairer sur les lois des combinaisons et sur les causes générales qui les déterminent.

Dans la nature végétale, au contraire, tous les corps se trouvent à la fois en contact à l'état naissant; les premiers composés qui résultent de leurs actions réciproques sont aussitôt mis en présence d'autres composés, également naissants, et avec lesquels ils peuvent entrer de nouveau en réaction; aucune condition extrême de température ou d'affinité spéciale et énergique n'arrête à quelque terme intermédiaire relativement simple le progrès successif de la combinaison. C'est ainsi que les corps naturels tendent immédiatement vers l'état de condensation et de complication le plus élevé possible.

Cette tendance des corps naissants à se réunir en des composés d'un ordre élevé, produits par le jeu naturel des affinités, se manifeste dans nos propres expériences, toutes les fois que nous ne l'écartons pas systématiquement : nous montrerons en effet son intervention dans les phénomènes de la distillation sèche et dans quelques autres qui seront exposés dans la seconde partie de ce cours. Un jour sans doute, quand nous aurons mieux analysé les lois qui président à la synthèse naturelle, et

les mécanismes encore inconnus par lesquels se forment les sucs végétaux et les principes qui les constituent, un jour sans doute viendra où nous pourrons reproduire d'une manière plus complète dans nos laboratoires, non-seulement les produits engendrés dans les végétaux, mais jusqu'à l'ensemble des opérations chimiques qui leur donnent naissance.

Quittons donc ce sujet pour en aborder un autre qui présente avec le précédent des relations tout à fait intimes: Il s'agit de savoir si les matières organiques peuvent se former à la surface du globe, ou ailleurs, sans l'intervention des végétaux, indépendamment du concours de la volonté humaine, et par la seule influence des agents minéraux. C'est là un problème d'une haute importance. Or vous allez voir que nous sommes autorisés à répondre d'une manière affirmative, sinon avec une certitude absolue, du moins avec une grande probabilité.

Il ne s'agit pas seulement d'invoquer les actions réciproques entre le carbone libre et l'hydrogène libre, actions dont la possibilité nous est attestée par la synthèse de l'acétylène et qui ont pu se développer à l'origine, si même elles ne se manifestent encore aujourd'hui dans les profondeurs du globe : insister sur ces réactions, ce serait entrer dans la région indéterminée des hypothèses. Mais, sans remonter jusque-là, nous pouvons indiquer un mécanisme plus vraisemblable et qui fonctionne tous les jours sous nos yeux. Ce mécanisme est encore emprunté aux réactions de l'oxyde de carbone.

Montrons d'abord comment l'oxyde de carbone peut exister dans la nature. L'acide carbonique abonde à la surface de la terre; or cet acide, soit à l'état libre, soit à l'état de carbonate, peut et doit souvent se changer en oxyde de carbone, sous l'influence des substances mé-

talliques et des autres corps réducteurs, contenus dans l'épaisseur de la masse terrestre et qui se trouvent en contact avec l'acide carbonique à la haute température qui existe dans ces profondeurs. Voilà donc une première source d'oxyde de carbone. Une autre source réside dans toutes les combustions incomplètes du carbone ou des matières carbonées, si fréquentes à la surface de la terre.

Mais s'il existe de l'oxyde de carbone dans l'atmosphère, et la chose paraît peu contestable, d'après ce qui précède, il en résulte une autre conséquence : tellement minime que soit la proportion de cet oxyde de carbone, il doit produire de l'acide formique. Il suffit à cet effet que l'oxyde de carbone se trouve en contact avec des solutions alcalines, puisque ces solutions l'absorbent, même à la température ordinaire, et quelle que soit leur dilution. L'expérience prouve que la combinaison a lieu, si faiblement alcalines que soient les dissolutions, et alors même qu'elles renferment seulement des carbonates. Or, il existe dans la nature, en contact avec l'atmosphère, un grand nombre d'eaux minérales alcalines. Je dirai plus : la presque universalité des eaux douces répandues à la surface du globe tiennent en dissolution de petites quantités d'alcalis, provenant de l'attaque des couches feldspathiques par les agents naturels : la nature nous fournit donc de toutes parts des eaux alcalines. Ces eaux doivent absorber continuellement l'oxyde de carbone, que nous avons dit être continuellement produit par des causes naturelles. Cette absorption, si lente qu'elle puisse être, s'opère en vertu d'une action tout aussi inévitable que l'absorption de l'acide carbonique par la potasse.

C'est pourquoi, quelque faible que soit la proportion de l'acide formique dans les eaux naturelles, et alors même qu'elle échapperait, pour ainsi dire, à l'analyse,

sa présence n'en paraît pas moins essentielle et son rôle considérable; car elle répond à la production incessante de l'oxyde de carbone à la surface du globe, et à son absorption également incessante par les eaux douces et minérales. Ainsi donc, nous devons admettre la production naturelle de l'acide formique, c'est-à-dire d'une matière organique, formée uniquement par la réaction spontanée des matières minérales, et susceptible d'engendrer d'autres matières organiques, sous l'influence des actions réductrices naturelles.

La formation des matières organiques peut donc être conçue et réalisée dans la nature, même en dehors de l'intervention des êtres vivants, et par des voies purement minérales.

SECONDE PARTIE.

CONDENSATION PROGRESSIVE DU CARBONE DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

SECONDE PARTIE.

CONDENSATION PROGRESSIVE DU CARBONE DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

TREIZIÈME LEÇON.

(12 Avril 1864.)

Résumé des résultats déjà atteints par le seul jeu des affinités.

SOMMAIRE. — Liste des séries de composés préparés au moyen des éléments.

Résumé des méthodes mises en jeu : hydrogénation, oxydation, hydratation. — Rôle du temps.

Fonctions chimiques : carbures, alcools, éthers, radicaux métalliques, aldéhydes, acides, alcalis, amides. — On les rencontre dans les séries déjà obtenues.

Classification. — Théorie des homologues déduite de ces mêmes séries.

Ordres divers dans la complication des substances organiques.— Problème général de la synthèse.

Messieurs,

Dans la première partie de ce cours, nous avons entrepris l'exposition des méthodes générales de synthèse appliquées aux matières organiques : nous avons montré comment, avec les éléments et par des procédés pareils à ceux que l'on a coutume d'appliquer aux corps purement minéraux, on peut former un premier groupe de composés organiques, c'est-à-dire des carbures, tels que l'acétylène, le gaz oléfiant, le gaz des marais; des alcools, tels que l'alcool ordinaire; des acides, tels que l'acide for-

mique, etc. Il nous reste à poursuivre notre marche synthétique, en préparant avec les substances que nous avons déjà obtenues, d'autres substances plus compliquées, et en reconstruisant ainsi par degrés ce vaste ensemble de composés que la nature organisée fabrique à chaque instant devant nos yeux, comme pour nous montrer le problème de la synthèse dans toute son étendue, mais sans en révéler la solution.

Cette solution, nous la poursuivons, vous l'avez vu, en la rattachant aux principes mêmes sur lesquels repose la chimie minérale, je veux dire à des actions réciproques exercées entre molécules simples de nature différente : c'est ce que l'on appelle les affinités. Les affinités, modifiées sous l'influence de certaines conditions physiques empruntées à la lumière, à la chaleur, à l'électricité, donnent lieu à toutes les combinaisons connues en Chimie minérale; c'est à elles seules que nous nous sommes adressés pour produire toutes les combinaisons de la Chimie organique.

Jetons un coup d'œil sur le terrain déjà conquis par les recherches exposées dans le cours du premier semestre, afin de mieux juger ce qui nous reste à faire : c'est la base d'opérations sur laquelle va reposer tout notre plan de campagne. Profitons en même temps de ce retour en arrière, pour montrer derrière les faits particuliers les idées générales dont ils sont l'expression.

J'ai fait inscrire sur le tableau la liste des composés organiques que nous avons formés jusqu'ici par la combinaison des éléments, et j'ai ajouté aux substances dont nous avons parlé explicitement quelques-uns des corps les plus importants, parmi ceux que l'on peut préparer avec ces premiers composés, sans altérer la proportion du carbone qu'ils renferment. Voici cette liste :

PREMIÈRE SÉRIE. — *Série méthylique ou forménique.*

Formène ou gaz des marais................	C^2H^4
Alcool méthylique........................	$C^2H^4O^2$
Éthers, radicaux métalliques composés et dérivés méthyliques divers.	
Acide formique	$C^2H^2O^4$

DEUXIÈME SÉRIE. — *Série acétylique.*

Acétylène................................	C^4H^2
Alcool acétylique........................	$C^4H^4O^2$

TROISIÈME SÉRIE. — *Série éthylique.*

Éthylène ou gaz oléfiant...................	C^4H^4
Hydrure d'éthylène.......................	C^4H^6
Alcool éthylique ou ordinaire..............	$C^4H^6O^2$
Éthers, radicaux métalliques, dérivés éthyliques divers.	
Glycol et ses éthers......................	$C^4H^6O^4$
Aldéhyde.................................	$C^4H^4O^2$
Acide acétique...........................	$C^4H^4O^4$
Acide oxyacétique ou glycollique...........	$C^4H^4O^6$
Amides de cet acide, tels que glycollammine (sucre de gélatine)..................	$C^4H^5AzO^4$
Acide oxalique...........................	$C^4H^2O^8$

Comme vous pouvez le voir, ces corps sont partagés en trois séries : la série du formène, C^2H^4, la série de l'acétylène, C^4H^2, et la série de l'éthylène, C^4H^4 : chacun de ces carbures peut fournir, en effet, tous les termes de la série correspondante.

Le premier de ces carbures, le formène, a été obtenu de deux manières différentes : au moyen du sulfure de carbone et de l'acide sulfhydrique, et au moyen de l'acide

carbonique et de l'eau. En appliquant à ce carbure une méthode générale d'oxydation, nous avons formé l'alcool méthylique. Enfin l'acide formique peut être fabriqué, soit au moyen de l'alcool méthylique, soit et plus directement au moyen de l'oxyde de carbone.

Avec cet alcool et cet acide, il est facile de préparer un grand nombre de dérivés, tels que des éthers, des sels, des radicaux métalliques composés, des alcalis, etc. Quelle que soit l'importance de ces dérivés et la simplicité des procédés par lesquels on les prépare, il n'entre pas dans notre plan de retracer l'histoire de leur formation, parce qu'elle n'offre pas aujourd'hui le même caractère de nouveauté que celle des carbures et des alcools obtenus par synthèse, et qui sont les générateurs de tous les autres principes. Cette histoire des dérivés méthyliques se trouve d'ailleurs consignée dans tous les cours élémentaires et dans tous les traités de Chimie.

La seconde série, celle de l'acétylène, est surtout remarquable, à cause de la production de ce carbure par la combinaison directe des éléments. Ses dérivés sont encore peu connus. Cependant vous avez vu comment ce carbure, soumis à une méthode générale d'hydrogénation, donne naissance au premier corps de la troisième série, c'est-à-dire au gaz oléfiant ou éthylène.

C'est ce dernier carbure que l'on appelait autrefois *hydrogène bicarboné*, par opposition au gaz des marais, dénommé *hydrogène protocarboné*. L'acétylène, dans cette nomenclature qui a vieilli, devrait être désigné sous le nom *d'hydrogène quadricarboné*.

L'éthylène étant obtenu, une nouvelle fixation d'hydrogène nous a fourni l'hydrure d'éthylène, C^4H^6.

L'éthylène et l'hydrure d'éthylène sont également propres à engendrer l'alcool ordinaire : l'éthylène par

hydratation,



$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2;$$

l'hydrure d'éthylène par oxydation,



$$C^4H^6 + O^2 = C^4H^6O^2.$$

L'importance de l'alcool ordinaire est considérable : c'est peut-être le corps qui a été le plus étudié en Chimie organique ; il fournit des dérivés, pour ainsi dire innombrables.

Je citerai seulement ici les éthers, les radicaux métalliques, les alcalis éthyliques, etc., tous corps dont je rappelle l'existence, sans insister sur les procédés bien connus et devenus classiques de leur fabrication.

En poussant plus loin, à l'aide des mêmes méthodes, la fixation de l'oxygène sur les carbures qui précèdent, on peut obtenir un alcool diatomique, le glycol, et par conséquent ses nombreux dérivés.

En oxydant l'alcool ordinaire, on obtient toute une série de composés que je ne puis passer sous silence, en raison de la généralité des relations qui les rattachent à l'alcool ordinaire et qui s'étendent à tous les autres alcools. Tels sont l'aldéhyde ordinaire, prototype d'un groupe entier de substances. Tel est l'acide acétique, si répandu dans les êtres vivants. Tel est l'acide oxyacétique ou glycollique, formé au moyen de l'acide acétique, par la même méthode qui change le formène en alcool méthylique. Enfin, l'alcool ordinaire est le générateur de l'acide oxalique, dont le rôle est si important dans les végétaux.

Voilà donc la liste des composés que nous avons appris à former, par les méthodes exposées dans la première partie. Cette liste est remarquable à plus d'un point de vue et mérite de nous arrêter encore quelques instants. Je vais en effet faire le recensement des idées nouvelles

que nous pouvons acquérir par la connaissance des substances qu'elle renferme. En agissant ainsi, je veux vous prouver que nous ne traitons pas ici quelques problèmes particuliers et de pure curiosité, comme les sciences en présentent parfois. Loin de là, les faits déjà acquis nous placent à la base des théories les plus générales de la Chimie organique. C'est ce que nous allons montrer, en nous plaçant tour à tour à trois points de vue différents : au point de vue des méthodes, au point de vue des fonctions chimiques, enfin au point de vue de la classification des matières organiques.

1° Commençons par les *méthodes*.

Pour obtenir les corps organiques par voie de synthèse, nous avons eu recours à trois méthodes générales.

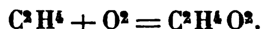
La première a consisté à faire agir d'abord un élément, l'hydrogène libre, sur le carbone libre, puis l'hydrogène naissant sur le carbure d'hydrogène ainsi formé, ce corps étant également pris à l'état naissant. Ce sont les premières applications de la *méthode* générale *d'hydrogénation*, applicable à tant de substances organiques.

La seconde méthode est la *méthode d'oxydation*. Elle consiste à faire agir l'oxygène sur les substances organiques. Tantôt l'oxydation est directe; ainsi l'aldéhyde se transforme en acide acétique, par fixation immédiate d'oxygène :



$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

Tantôt, au contraire, l'oxydation est indirecte : dans ce cas, les corps doivent être mis en présence à l'état naissant. C'est ce que nous avons fait pour transformer le gaz des marais en alcool méthylique :



$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

Cette seconde méthode donne le moyen de former tout

un ensemble de nouvelles substances, à l'aide des corps produits par la première.

La troisième méthode, dite *méthode d'hydratation*, nous a conduits à produire l'alcool ordinaire avec l'éthylène, l'acide formique avec l'oxyde de carbone. Elle fixe à la fois, sur une substance donnée, l'oxygène et l'hydrogène à équivalents égaux.

Telles sont les trois méthodes que nous avons mises en usage. En général, elles permettent, étant donnée une substance qui renferme un certain nombre d'équivalents de carbone, de la changer dans une autre substance donnée à l'avance et renfermant la même quantité de carbone, unie à une proportion différente d'hydrogène et d'oxygène. Par là, tout se trouve ramené à un premier carbure qui engendre la série entière des composés où le carbone se trouve au même degré de condensation. C'est assez dire toute la portée de ces méthodes; mais c'est en même temps fixer leurs limites. Aucune d'elles, en effet, ne nous permet, le carbure primitif étant obtenu, de modifier, ni surtout d'accroître le nombre d'équivalents de carbone dans ses dérivés. Il y a donc là un nouveau problème, celui de la condensation successive; c'est celui que nous développerons dans la seconde partie du cours. Mais revenons au résumé des résultats obtenus dans la première partie.

Fixation d'hydrogène, fixation d'oxygène, fixation d'eau : ce sont les réactions usitées en Chimie minérale, avec la différence que ces réactions s'appliquent en Chimie organique à des corps beaucoup plus altérables. Aussi se développent-elles parfois avec un caractère particulier, dont l'étude est de nature à accroître l'étendue de nos connaissances. C'est ce que nous avons vu en décrivant un certain nombre de transformations, telles

que la combinaison de l'oxyde de carbone avec la potasse, celle de l'éthylène avec les hydracides, etc. Ces transformations n'ont pas lieu instantanément, comme il arrive d'ordinaire en Chimie minérale; mais elles s'effectuent lentement, peu à peu. Le temps joue ici un rôle considérable et qui ne saurait être remplacé par aucune autre condition. Au contraire, l'élévation de la température, si usitée en Chimie minérale pour activer ou provoquer les actions, ne peut être invoquée ici qu'avec beaucoup de réserve, attendu que son efficacité se trouve limitée par la décomposition facile des substances organiques. Ce rôle du temps dans les métamorphoses synthétiques est d'autant plus remarquable que vous savez tous quelle est son importance dans les phénomènes chimiques produits au sein des êtres vivants. C'est un nouveau caractère, commun entre la synthèse naturelle et la synthèse artificielle.

2° Je passe à un ordre d'idées différent, celui des *fonctions chimiques*

Nous pouvons tirer des faits exposés jusqu'ici tout un ensemble de connaissances nouvelles, relatives aux fonctions chimiques des matières organiques. Parmi ces fonctions, les unes sont semblables à celles des matières minérales; les autres différentes, et dignes de toute notre attention.

Le tableau suivant vous montre la liste de ces fonctions, au moins des principales. Les corps que nous avons obtenus et ceux qui peuvent en être dérivés se partagent en huit catégories.

Fonctions organiques.

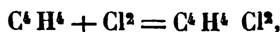
1° Carbures d'hydrogène;
2° Alcools;

3° Éthers;
4° Radicaux métalliques composés;
5° Aldéhydes;
6° Acides et sels;
7° Alcalis;
8° Amides.

Ces huit fonctions fondamentales, qui se présentent tout d'abord à nous, et sur lesquelles nous aurons sans cesse à revenir, embrassent le domaine de la Chimie organique tout entière. Aussi me paraît-il nécessaire, avant d'aller plus loin, de vous rappeler brièvement les caractères essentiels de chacune d'elles : l'importance des résultats acquis par la synthèse deviendra par là plus manifeste.

1° Les *carbures d'hydrogène* peuvent être rapprochés des combinaisons hydrogénées binaires, connues en Chimie minérale. Ils s'en distinguent cependant par certaines propriétés capitales. En effet, un grand nombre des hydrures minéraux jouent le rôle d'acides : tels sont l'acide chlorhydrique, l'acide sulfhydrique, etc. Un autre hydrure, l'ammoniaque, est alcalin. Au contraire, les carbures d'hydrogène sont toujours neutres; c'est-à-dire qu'ils n'entrent en réaction immédiate ni à l'égard des acides, ni à l'égard des bases. Cette neutralité les rapprocherait davantage du phosphure et de l'arséniure d'hydrogène. Mais voici une propriété distinctive d'une haute importance.

Les carbures d'hydrogène peuvent entrer en réaction en totalité, à l'égard de la plupart des autres substances. C'est ainsi que certains carbures se combinent en totalité au chlore, au brome, à l'iode :



$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2,$$

aux hydracides :



$$C^4H^4 + HCl = C^4H^5Cl.$$

Alors même qu'ils éprouvent une certaine décomposition, comme il arrive avec le chlore, le brome, etc., les carbures peuvent entrer en réaction sans être réduits par là à leurs éléments. Au lieu de se détruire complétement, ils éprouvent un changement régulier, en perdant un certain nombre d'équivalents d'hydrogène, qui demeurent substitués par un nombre égal d'équivalents de chlore :



$$C^2H^4 - H + Cl = C^2H^3Cl.$$

Les hydrures minéraux, tels que le phosphure d'hydrogène, ne donnent rien de semblable.

La formation des alcools et des éthers au moyen des carbures d'hydrogène, et cette multitude de dérivés qui se rattachent à chacun d'eux, par suite de la permanence plus ou moins complète des groupements formés par l'association du carbone et de l'hydrogène, sont surtout caractéristiques.

Rappelons enfin la multiplicité des carbures d'hydrogène et les relations régulières qui existent entre leurs condensations.

2° *Alcools* et 3° *Éthers*. — Les alcools forment la fonction la plus importante de la Chimie organique. Ces corps ne sont ni acides ni basiques : cependant les alcools se combinent aux acides et les neutralisent, en produisant des *éthers*. Mais les éthers ne doivent pas être assimilés aux sels minéraux.

Les éthers, en effet, sont produits par l'élimination des éléments de l'eau, et les acides qu'ils renferment s'y trouvent en quelque sorte à l'état latent. La combinaison qui leur donne naissance exige, en général, l'intervention du temps pour s'accomplir; elle ne peut plus être dé-

faite qu'avec le concours du temps. C'est alors seulement, et par suite de la fixation nécessaire des éléments de l'eau, que les propriétés des acides et des alcools reparaissent. Aussi les éthers ne se prêtent-ils ni aux déplacements réciproques et immédiats des acides ou des alcools, ni aux doubles décompositions subites, bien qu'ils puissent éprouver à la longue ces diverses réactions. Enfin les éthers ne sont pas susceptibles d'électrolyse, caractère qui achève de les éloigner des sels.

4° Les *radicaux métalliques composés* sont des corps fort intéressants par l'analogie de leurs réactions avec les métaux proprement dits; car ils sont susceptibles de former des oxydes, des chlorures, des sulfures, des sels véritables. Mais je ne puis m'étendre ici sur leurs propriétés. Je me bornerai à dire que leur synthèse s'effectue très-aisément au moyen des alcools ou plus exactement des éthers iodhydriques.

5° Les *aldéhydes* résultent de l'oxydation ménagée des alcools. Ils sont intermédiaires entre les acides et les alcools : oxydés, ils fournissent les acides; soumis, au contraire, à une action réductrice, ils reproduisent les alcools. Cette classe de corps est fort importante, elle renferme la plus grande partie des essences oxygénées naturelles.

Les fonctions que nous venons d'énoncer, à l'exception des radicaux, sont toutes propres à la Chimie organique. Celles qui suivent sont communes, au contraire, à la Chimie organique et à la Chimie minérale.

6° Les *acides organiques* donnent des sels, susceptibles de doubles décompositions immédiates, et analogues sous tous les rapports aux sels minéraux.

7° Les *alcalis* sont des corps comparables à l'ammoniaque par leurs réactions principales : ce sont, en quel-

que sorte, les éthers de l'ammoniaque, car on les obtient par l'union de l'ammoniaque avec les alcools.

8° Enfin les *amides* sont des corps dont on parle peu en Chimie minérale, où ils sont cependant très-communs. Ils se produisent en général lorsque l'ammoniaque, ou tout autre alcali hydrogéné, s'unit à un acide ou à une matière oxygénée, avec perte des éléments de l'eau. Ils représentent, pour la plupart, des sels ammoniacaux privés d'une certaine quantité d'eau. En Chimie minérale, on les obtient, par exemple, en faisant agir l'ammoniaque sur les acides anhydres, ou même sur certains chlorures métalliques.

Dans les amides, l'ammoniaque ne manifeste pas immédiatement ses propriétés, non plus que l'oxacide, comme ces deux corps pourraient le faire s'ils étaient engagés dans une combinaison saline. Mais les amides reproduisent l'ammoniaque et l'oxacide générateurs par la fixation des éléments de l'eau. Ils jouent un très-grand rôle en Chimie organique, car toutes les matières azotées naturelles sont des alcalis ou des amides.

Ces huit fonctions fondamentales comprennent la presque totalité des substances organiques. Aussi la Chimie organique est-elle plus compliquée que la Chimie minérale, puisqu'elle est fondée sur l'étude de huit fonctions, au lieu de trois ou quatre.

Ces huit fonctions sont comprises dans les trois séries que nous avons obtenues par synthèse totale, au moyen des éléments : c'est ce qui résulte à première vue du tableau que j'ai mis tout à l'heure sous vos yeux. Il comporte en effet :

Trois carbures d'hydrogène;

Quatre alcools;

Les éthers, alcalis, radicaux qui en dérivent;

Un aldéhyde;

Quatre acides et leurs sels;

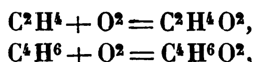
Enfin divers amides.

Terminons, en vous montrant comment les bases sur lesquelles repose la classification méthodique des substances organiques peuvent être établies, sans sortir des relations qui existent entre les différents corps renfermés dans nos trois séries obtenues par synthèse totale.

Les carbures d'hydrogène sont le point de départ de cette classification. Or, parmi nos séries, on trouve quatre carbures d'hydrogène, à savoir :

le formène . . . . C^2H^4
l'acétylène . . . . C^4H^2
l'éthylène. . . . . C^4H^4
l'hydrure d'éthylène . . . . C^4H^6

En comparant ces carbures les uns aux autres, nous voyons que le formène et l'hydrure d'éthylène, c'est-à-dire les plus riches en hydrogène, sont aussi les plus analogues. Tous deux, et c'est là une propriété capitale, produisent des alcools par oxydation :



$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2,$$
$$C^4H^6 + O^2 = C^4H^6O^2.$$

Avec le chlore, tous deux donnent lieu à des substitutions immédiates, mais non à des additions. Aucun d'eux ne se combine aux hydracides. Ces divers caractères les rapprochent entre eux et les écartent des deux autres carbures. La seule différence qui distingue le formène et l'hydrure d'éthylène, c'est celle de leurs formules : elle répond à C^2H^2.

Or, cette différence dans la proportion des éléments se retrouve nécessairement entre les corps qui dérivent des deux carbures, par des réactions semblables.

Soient d'abord les alcools :

Alcool méthylique . . . . $C^2H^4O^2$

Alcool ordinaire . . . . $C^4H^6O^2$

Ces alcools, formés par une même réaction, représentent la même fonction chimique et jouissent des mêmes propriétés fondamentales. Nous avons donc ici deux nouveaux corps, analogues entre eux, et qui diffèrent précisément par C^2H^2.

Ce n'est pas tout : chacun de ces alcools étant oxydé engendre un acide.

A l'alcool méthylique répond l'acide formique . $C^2H^2O^4$

A l'alcool éthylique répond l'acide acétique . . $C^4H^4O^4$

Ces deux acides sont formés en vertu de la même équation; ils jouissent de la même fonction; car ces deux corps sont acides et monobasiques. Leurs sels et leurs dérivés sont analogues. Voilà donc un troisième exemple de corps analogues par leurs propriétés, mais qui diffèrent par C^2H^2.

Si nous généralisons ces relations, nous pourrons concevoir l'existence d'une série de carbures analogues au formène et à l'hydrure d'éthylène, et qui diffèrent les uns des autres par C^2H^2, répété 1, 2, 3, ..., *n* fois. Leur formule générale sera donc la suivante : $C^{2n}H^{2n+2}$.

Chacun de ces corps engendrera un alcool représenté par la formule $C^{2n}H^{2n+2}O^2$. La série des alcools ainsi engendrés sera formée par l'addition de C^2H^2, répété 1, 2, 3, ..., *n* fois, en partant de l'alcool méthylique.

Chaque alcool engendrera un acide $C^{2n}H^{2n}O^4$. La série des acides ainsi engendrés sera formée par l'addition de C^2H^2, répété 1, 2, 3, ..., *n* fois, en partant de l'acide formique.

Or, toutes ces prévisions sont conformes à la réalité des faits.

Tous les composés organiques peuvent être ainsi réunis dans un petit nombre de séries fondamentales, dites *séries homologues*. Chacune de ces séries procède d'un premier composé, dont tous les autres dérivent par l'addition successive de C^2H^2. Tous les termes compris dans une même série reproduisent non-seulement la formule, mais aussi la fonction chimique et les réactions essentielles du composé qui forme la tête de la série. Ainsi les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, comparés au formène; ainsi les alcools $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, comparés à l'alcool méthylique; ainsi les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, comparés à l'acide formique, etc. Dans chaque série, c'est un même type qui se reproduit sans cesse avec les mêmes caractères essentiels. Vous concevez combien cette notion simplifie l'étude de la Chimie organique.

En résumé : fonctions chimiques, séries homologues, telle est la double base de la classification des substances organiques; or je viens de vous montrer comment cette double base peut être établie dès le début et par l'étude des séries engendrées au moyen de la synthèse des éléments. Ces vérités capitales se présentent ici avec un caractère de netteté et de simplicité d'autant plus décisif, qu'elles se trouvent dégagées de certaines complications qui se manifestent, à mesure que l'on s'élève à des corps dont l'équivalent est plus considérable.

J'ai jugé nécessaire de vous rappeler les notions générales que notre science possède sur la classification, sur les fonctions et sur les méthodes, non-seulement afin de vous montrer toute la portée des premiers résultats que nous avons obtenus, mais aussi et surtout parce que nous allons maintenant appliquer ces mêmes notions générales à la production de l'ensemble des matières organiques. Jusqu'ici nous avons préparé seulement des car-

bures gazeux et peu condensés, des corps renfermant 2 et 4 équivalents de carbone. Or la nature nous présente le problème synthétique sur une proportion infiniment plus vaste.

En effet, les corps naturels peuvent être rangés suivant une sorte d'échelle, dont chaque degré contient tous les corps qui renferment un même nombre d'équivalents de carbone, depuis ceux qui en renferment 2 et 4, jusqu'à ceux qui en renferment 60 et davantage.

Ainsi sur un premier degré se trouvent le gaz des marais, l'alcool méthylique, l'acide formique, c'est-à-dire les corps qui contiennent 2 équivalents de carbone;

Sur un second degré seront les composés qui en renferment 4, tels que l'acétylène, l'éthylène, l'alcool, l'acide acétique, l'acide oxalique, etc.;

Un troisième échelon comprend les corps renfermant 6 équivalents de carbone, tels que la glycérine, $C^6H^8O^6$, et l'essence d'ail, C^6H^5S;

Un quatrième, les corps qui en renferment 8, tels que l'acide tartrique, $C^8H^6O^{12}$; l'éther acétique, $C^8H^8O^4$; l'essence de moutarde, $C^8H^5AzS^2$;

Un cinquième, les corps qui en renferment 10, tels que l'acide valérianique, $C^{10}H^{10}O^4$;

Nous parviendrons ainsi jusqu'à des corps qui renferment 36 équivalents de carbone, tels que l'acide stéarique, $C^{36}H^{36}O^4$; 60 équivalents, tels que l'alcool mélissique, $C^{62}H^{62}O^2$; enfin jusqu'à 114 équivalents et davantage, tels que l'oléine naturelle, $C^{114}H^{104}O^{12}$, la stéarine naturelle, $C^{114}H^{110}O^{12}$, etc.

Tels sont les termes successifs, et pour ainsi dire indéfinis, que l'on observe dans la condensation du carbone engagé dans les combinaisons naturelles; c'est cette condensation qu'il s'agit de réaliser méthodiquement à

l'aide de la synthèse. Or, jusqu'à présent, par la combinaison directe des éléments, nous avons franchi les deux premiers degrés de cet escalier, c'est-à-dire obtenu les générateurs de tous les corps qui renferment 2 et 4 équivalents de carbone : il faut maintenant prendre ces premiers termes comme nouveau point de départ et continuer à remonter l'échelle pas à pas, jusqu'à ce que nous ayons découvert les lois de la synthèse de tous les composés organiques, et réalisé leur formation.

QUATORZIÈME LEÇON.

(15 Avril 1864.)

Sur la condensation progressive du carbone.

SOMMAIRE. — Trois problèmes fondamentaux dans la synthèse.

Condensation progressive des composés carbonés. — Transformation d'un corps en un corps homologue plus carburé. — Comment on y parvient par des voies intermédiaires. — Généralité de cette solution.

Des composés secondaires et des composés unitaires au point de vue de la synthèse. — Exemples.

Messieurs,

L'ensemble des questions relatives à la synthèse des substances organiques peut être résumé dans trois problèmes fondamentaux :

Le premier consiste à former par la combinaison des éléments les séries les plus simples;

Le second consiste à transformer les corps ainsi obtenus en d'autres corps plus compliqués, et renfermant dans leur équivalent un plus grand nombre d'équivalents de carbone;

Le troisième enfin consiste à ajouter ou à retrancher de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote à une substance organique quelconque, de manière à obtenir comme dérivés de cette substance tous les corps qui renferment la même proportion équivalente de carbone.

Le premier de ces problèmes a été résolu devant vous : il a fait l'objet de la première partie de ce cours. Nous avons également résolu en principe le troisième problème et nous avons développé cette solution dans un certain nombre de cas particuliers, spécialement en ce qui touche l'addition de l'hydrogène et de l'oxygène aux carbures

d'hydrogène; nous n'y reviendrons pas autrement cette année.

Nous allons nous occuper maintenant de développer les solutions de la seconde question : il s'agit des méthodes qui permettent de carburer les matières organiques, c'est-à-dire de changer une matière donnée en une autre où le carbone est plus condensé. Ces méthodes sont d'une haute importance, car ce sont elles qui établissent un lien générateur entre les nombreuses séries des composés organiques. Citons quelques applications.

Au moyen de l'eau et de l'acide carbonique, nous avons obtenu le formène, C^2H^4, lequel renferme 2 équivalents de carbone; avec ce corps, nous allons chercher à préparer :

L'éthylène, C^4H^4, qui renferme 4 équivalents de carbone;

Le propylène, C^6H^6, qui renferme 6 équivalents de carbone;

L'acide succinique, $C^8H^6O^8$, qui renferme 8 équivalents de carbone;

L'acide valérianique, $C^{10}H^{10}O^4$, qui renferme 10 équivalents de carbone, etc.

Le problème dont nous allons chercher la solution est celui de la *condensation progressive du carbone* dans les composés organiques. Cette expression « condensé » s'applique ici exclusivement au carbone. La signification de ce mot est tout à fait directe. En effet, nous voulons dire par là que 1 litre de la vapeur d'un corps renfermant 4 équivalents de carbone, tel que l'éthylène, contient en réalité un poids de carbone double de celui qui est contenu dans 1 litre de formène : le carbone se trouve deux fois aussi condensé dans le premier composé que dans le second. De même, 1 litre de la vapeur d'un corps

renfermant 6 équivalents de carbone, tel que le propylène ou l'alcool propylique, contient un poids de carbone triple de celui qui est contenu dans 1 litre de formène : le carbone s'y trouve trois fois aussi condensé, etc.

Le problème de la condensation du carbone, envisagé de la manière la plus générale, consiste, disons-nous, à prendre un composé organique quelconque, et à le transformer en un autre composé où le carbone est plus condensé. Par exemple, au moyen du formène, C^2H^4, nous obtiendrons d'abord un corps tel que l'acide acétique, $C^4H^4O^4$; ensuite cet acide acétique peut être transformé en une foule de composés contenant le carbone dans un même état de condensation, tels que

l'acide oxyacétique. . . . . $C^4H^4O^6$
l'acide oxalique . . . . $C^4H^2O^8$
l'aldéhyde . . . . $C^4H^4O^2$
l'alcool. . . . . $C^4H^6O^2$
etc.

Citons encore un exemple; car il est utile d'insister sur ces notions générales, afin de bien déterminer le sens précis des termes dont nous nous servons. Au moyen de l'éthylène, C^4H^4, nous pouvons préparer un corps renfermant 8 équivalents de carbone, tel que l'acide succinique, $C^8H^6O^8$; puis, avec cet acide, nous obtiendrons

l'acide malique . . . . $C^8H^6O^{10}$
l'acide tartrique. . . . . $C^8H^6O^{12}$
etc.

tous les corps, enfin, qui renferment 8 équivalents de carbone.

Mais, ainsi posée, la question est trop vague pour comporter sans autre explication une solution générale et facilement exprimable par des méthodes précises. Nous la particulariserons donc, et voici la forme la plus nette

sous laquelle elle puisse être présentée : Étant donné un corps organique, en obtenir un autre plus riche en carbone, homologue par sa composition, c'est-à-dire différant du premier par un certain nombre de fois C^2H^2, et doué des mêmes fonctions chimiques. Ainsi, avec le formène, C^2H^4, nous tâcherons d'obtenir l'hydrure d'éthylène, C^4H^6; avec l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, l'alcool éthylique, $C^4H^6O^2$; avec l'acide formique, $C^2H^2O^4$, l'acide acétique, $C^4H^4O^4$: tous corps doués deux à deux de la même fonction chimique et homologues par leur composition.

Sous cette nouvelle forme, le problème devient singulièrement précis, et il peut être résolu, sinon directement, du moins par des voies intermédiaires. On change d'abord le composé donné en un autre composé plus carburé, lequel n'est généralement pas son homologue; mais ensuite ce nouveau corps, soumis à son tour à des actions convenables, sera transformé dans l'homologue du premier composé.

C'est là une question plus simple à l'égard des carbures d'hydrogène que de tous les autres principes, puisque les carbures ne renferment que deux éléments et qu'ils sont les générateurs de tous les autres corps ; c'est donc par eux que nous commencerons.

Par exemple, étant donné le formène, C^2H^4, nous montrerons comment il peut être transformé très-facilement en acétylène, C^4H^2, carbure dans lequel le carbone est deux fois aussi condensé que dans le formène. L'acétylène, à son tour, soumis à une réaction d'un autre ordre, nous donnera l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, c'est-à-dire le carbure homologue du formène.

Ce même formène, traité par d'autres procédés, peut être transformé en propylène, C^6H^6, carbure dans lequel

le carbone est trois fois aussi condensé; puis, à l'aide du propylène, nous obtenons son hydrure, C^6H^8, c'est-à-dire un carbure homologue du formène.

Cette solution d'un problème limité conduit aisément à la solution complète du problème plus général que nous avons posé d'abord. En effet, les carbures sont les corps auxquels on aboutit, en soumettant les principes organiques aux actions réductrices; et réciproquement, les carbures, étant oxydés, hydratés, etc., engendrent tous les autres composés. Les carbures peuvent donc servir de pivots à toute espèce de métamorphose. Étant donné un composé quelconque, pour le transformer dans un autre composé également quelconque, mais où le carbone est plus condensé, on commence par ramener le premier composé au carbure correspondant, c'est-à-dire à celui où le carbone existe sous la même condensation; puis on transforme ce carbure dans un autre carbure homologue plus condensé et dont la condensation réponde à celle de la substance que l'on veut obtenir. Arrivé à ce terme, il ne reste plus qu'à passer du second carbure au corps cherché par les méthodes d'hydrogénation, d'oxydation, etc., convenablement appliquées.

C'est ainsi que pour obtenir, au moyen de l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, on passe par les deux carbures dont ces deux alcools sont dérivés : on transforme, par exemple, l'alcool méthylique en formène, C^2H^4, ce dernier en acétylène, C^4H^2, puis en éthylène, C^4H^4, ou en hydrure d'éthylène, C^4H^6; enfin l'éthylène ou son hydrure devient de l'alcool, $C^4H^6O^2$.

Tout se résume, comme on le voit, dans la transformation réciproque des carbures d'hydrogène, et dans leur condensation progressive.

Mais, avant d'étudier les méthodes qui permettent de

réaliser cette condensation progressive, il me paraît indispensable de fixer vos idées sur le véritable caractère des synthèses que nous allons produire et sur la critique expérimentale par laquelle il convient de les éprouver.

En effet, en réunissant deux molécules organiques en une seule, qui renferme la totalité de leur carbone, on peut obtenir, suivant les cas, tantôt des synthèses totales, donnant naissance à un principe *unitaire*, tantôt des synthèses moins complètes, donnant naissance à un principe *secondaire*. Nous avons déjà signalé cette distinction fondamentale en parlant de la constitution des corps; mais il est nécessaire d'y revenir maintenant avec plus de développement.

Dans un principe secondaire la condensation du carbone est en quelque sorte provisoire, et ne subsiste pas dans la plupart de ses dérivés. En effet, un tel principe a la propriété de se dédoubler, au moins dans certaines réactions, en reproduisant les corps générateurs et sans passer par une suite de dérivés intermédiaires; il est incapable de fournir immédiatement toute la série des corps qui renferment la même proportion de carbone que lui. Ces caractères indiquent que la condensation du carbone dans la molécule complexe n'est qu'apparente : en réalité, le carbone s'y trouve sous deux formes distinctes et qui reparaissent dans diverses conditions. Tels sont les caractères d'un principe secondaire.

Un principe unitaire, au contraire, possède les propriétés suivantes :

1° Il peut se combiner avec différents corps sans se dédoubler;

2° Il produit une suite de dérivés qui ne se dédoublent pas plus facilement que leur générateur, et qui retiennent la totalité de son carbone;

3° Il est capable de reproduire tous les corps qui renferment le même nombre d'équivalents de carbone;

4° Enfin, il fournit, par sa décomposition, tous les corps où le carbone est moins condensé, en passant par tous les degrés successifs et sans être restreint aux dérivés dont la condensation ne dépasse pas celle des générateurs primitifs du principe unitaire.

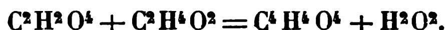
C'est l'ensemble de ces quatre caractères qui définit la constitution de tout principe obtenu par la réunion de deux autres principes plus simples. Quelques exemples caractéristiques vont préciser ces notions générales.

Considérons d'abord l'acide acétique et l'éther méthylformique, deux corps représentés par cette même formule



$$C^4H^4O^4;$$

l'un est unitaire, l'autre secondaire. Leur comparaison est d'autant plus intéressante que ces deux corps peuvent être formés au moyen des mêmes générateurs, l'acide formique et l'alcool méthylique, conformément à la formule théorique suivante :



$$C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2 = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

Suivant les méthodes employées pour opérer la combinaison, on obtient soit l'éther méthylformique, soit l'acide acétique.

Or, l'éther méthylformique et l'acide acétique possèdent une constitution extrêmement différente. Par exemple, si l'on fait bouillir l'éther méthylformique avec de la potasse, il régénère l'acide et l'alcool; l'acide acétique, traité de la même manière, donne naissance à un acétate. Dans presque toutes les réactions du premier corps, le carbone se sépare en deux groupes, renfermant chacun 2 équivalents de carbone; tandis que les dérivés

de l'acide acétique renferment pour la plupart 4 équivalents de carbone.

Voici un autre exemple tiré d'une substance plus compliquée. Si nous examinons les réactions de l'aldéhyde benzoïque, autrement dit essence d'amandes amères, $C^{14}H^6O^2$, nous voyons que, dans certains cas, deux molécules se réunissent en une seule pour donner le dibenzylal ou benzoïne :



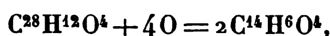
$$2\,C^{14}H^6O^2 = C^{28}H^{12}O^4.$$

Dans diverses réactions, les 28 équivalents de carbone assemblés dans cette combinaison demeurent réunis et fournissent des dérivés qui contiennent aussi 28 équivalents de carbone. Mais dans d'autres réactions, au contraire, le carbone se partage en deux groupes : on obtient alors du premier coup et sans intermédiaire des dérivés ne contenant plus que 14 équivalents de carbone, au même titre que l'essence d'amandes amères. Si, par exemple, on fixe sur la benzoïne 2 équivalents d'oxygène on obtient l'acide benzilique, $C^{28}H^{12}O^6$:



$$C^{28}H^{12}O^4 + O^2 = C^{28}H^{12}O^6;$$

mais si l'on fixe 4 équivalents d'oxygène, on retombe à l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$:



$$C^{28}H^{12}O^4 + 4O = 2\,C^{14}H^6O^4,$$

c'est-à-dire à un corps dans la formation duquel la molécule s'est scindée en deux morceaux, contenant chacun 14 équivalents de carbone. Le principe condensé auquel nous avons eu affaire, c'est-à-dire la benzoïne, est donc un composé secondaire, formé par la simple juxtaposition de 2 molécules et capables de les régénérer du premier coup et sans intermédiaire. Les 28 équivalents de carbone accumulés dans la benzoïne n'y sont pas com-

binés au même titre que dans un acide représenté par la formule $C^{28}H^{28}O^{4}$; car dans un acide de ce genre nous pourrions diminuer peu à peu la quantité de carbone, éliminer ce corps par équivalents successifs, et obtenir des dérivés contenant 26, 24, 22, 20, etc., équivalents de carbone, avant d'arriver à ceux qui en renferment 14 équivalents.

Tel est au contraire le cas du propylène, $C^{6}H^{6}$, obtenu avec le formène, $C^{2}H^{4}$. Ce carbure se combine avec l'eau pour donner de l'alcool propylique, $C^{6}H^{8}O^{2}$; il peut engendrer un aldéhyde, $C^{6}H^{6}O^{2}$, un acide propionique, $C^{6}H^{6}O^{4}$, etc. Dans le cas où on le décompose, au lieu de se scinder du premier coup en trois dérivés renfermant chacun 2 équivalents de carbone, il produit d'abord des dérivés tels que l'acide acétique, $C^{4}H^{4}O^{4}$, contenant 4 équivalents de carbone; et c'est seulement la décomposition de ceux-là qui fournit les dérivés renfermant 2 équivalents de carbone.

En résumé, il est indispensable de distinguer deux ordres de synthèses profondément distinctes, savoir :

1° Les synthèses de principes unitaires, dans lesquelles les molécules génératrices sont en quelque sorte soudées et fondues complétement, sans que le carbone de l'une se distingue en rien désormais du carbone de l'autre;

2° Les synthèses de principes secondaires, dans lesquelles les molécules sont en quelque sorte juxtaposées, de telle sorte que le carbone se conserve sous deux formes distinctes, susceptibles de se manifester dans la plupart des dérivés, ou au moins dans certains d'entre eux.

Il y a là une distinction capitale, sans laquelle on est exposé à de perpétuelles confusions, soit dans les idées,

soit dans les conséquences et le caractère des résultats réellement obtenus. Les premières synthèses sont les seules qui permettent de remonter l'échelle des composés homologues, c'est-à-dire de résoudre le problème de la composition progressive des matières organiques, dans les termes où nous avons dû le poser. Quelle que soit l'importance du second ordre de synthèses, nous n'avons pas l'intention de le développer dans le cours de cette année ; ce cours sera réservé complétement à la synthèse des composés unitaires. La synthèse de ces derniers doit en effet précéder celle des autres, puisque tout composé secondaire résulte de l'association des composés unitaires.

QUINZIÈME LEÇON.

(19 Avril 1864.)

Les composés unitaires et les composés secondaires.

SOMMAIRE. — Caractères généraux des composés secondaires. — Sels d'alcaloïdes. — Amides. — Éthers. — Comparaison entre les éthers et les acides isomères. — Liste de corps répondant à la formule $C^{10}H^{10}O^4$. — Dédoublements. — Réactions où le système secondaire se conserve : substitutions chlorées.

Éthers mixtes et alcools isomères. — Action des acides énergiques. — Oxydation.

Acides à 6 équivalents d'oxygène et leurs isomères. — Réduction.

Messieurs,

Nous allons développer aujourd'hui la comparaison entre les systèmes unitaires et les systèmes secondaires, c'est-à-dire entre les synthèses par fusion complète et les synthèses par juxtaposition.

A quels caractères pourrons-nous distinguer les deux ordres de composés?

Pour le savoir, nous allons passer en revue les principaux groupes de combinaisons secondaires dont la nature n'est point douteuse; nous reconnaîtrons par quels signes leur dualité peut être constatée, et nous arriverons à fixer des règles générales de comparaison, c'est-à-dire à déterminer les épreuves auxquelles nous devrons soumettre les corps nouveaux ou douteux, pour définir leur constitution.

C'est ainsi que l'on procède dans les sciences expérimentales ; on envisage une série de cas particuliers, et, par une généralisation successive, on parvient à des règles simples, applicables par analogie aux cas nouveaux,

aussi bien qu'aux cas anciens pour lesquels elles ont été établies.

Examinons donc une série de composés formés par la réunion de deux molécules carbonées.

Le premier cas que nous envisagerons ne donne lieu à aucun doute; c'est celui d'un sel formé par la réunion d'un acide et d'un alcali organique, l'oxalate d'aniline, par exemple. L'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, produit avec l'aniline, $C^{12}H^7Az$, un sel acide, $C^4H^2O^8, C^{12}H^7Az$.

Ce corps peut être représenté par la formule brute



$$C^{16}H^9AzO^8,$$

c'est-à-dire qu'il renferme 16 équivalents de carbone, nombre supérieur à celui contenu dans l'aniline et dans l'acide oxalique envisagés séparément. Mais les 16 équivalents de carbone contenus dans l'oxalate d'aniline ne forment pas un groupe comparable aux 16 équivalents de carbone contenus dans un composé unitaire, tel que le caprylène, $C^{16}H^{16}$. En effet, dans la plupart des réactions, le carbone de l'oxalate d'aniline se partage en deux parties qui contiennent, l'une au plus 12 équivalents de carbone, comme l'aniline, l'autre au plus 4 équivalents de carbone, comme l'acide oxalique.

Citons quelques faits : l'oxalate d'aniline, en sa qualité de sel, manifeste immédiatement les réactions de l'acide et de la base qui l'avait formé. Par exemple, il donne avec le chlorure de calcium un précipité d'oxalate de chaux, qui entraîne 4 équivalents de carbone, tandis que la liqueur retient les 12 autres, sous forme de chlorhydrate d'aniline. La potasse de même s'empare de l'acide oxalique, en précipitant l'aniline sous forme huileuse, comme vous le voyez en ce moment. Le sel se sépare donc en général en deux autres corps, ceux-

là mêmes qui ont servi à le former. L'union intime des molécules de carbone n'était donc nullement réalisée dans l'oxalate d'aniline; car la réaction d'une base et la double décomposition saline suffisent pour faire reparaître les deux groupes générateurs.

Voilà donc un premier cas très-simple et propre à fixer vos idées sur la question que nous discutons.

En voici un autre à peine plus difficile à éclaircir; il s'agit des amides. En chauffant un sel d'alcaloïde, tel que l'oxalate d'aniline, ce sel peut perdre de l'eau et se transformer en un nouveau corps,



$$C^{16}H^{9}AzO^{8} - H^{2}O^{2} = C^{16}H^{7}AzO^{6};$$

c'est l'acide aniloxalique. Il ne précipite ni par le chlorure de calcium, à la façon d'un oxalate, ni par la potasse, à la façon d'un sel d'aniline. L'union des deux molécules carbonées est donc moins imparfaite que précédemment. Cependant ce corps est incapable de produire toute la série des substances contenant 16 ou 14 équivalents de carbone. Il suffit de le faire bouillir pendant quelque temps avec de la potasse pour le dédoubler : l'amide fixe de l'eau et se scinde aussitôt en aniline et oxalate. Ce cas est donc en réalité comparable au premier. Aucun d'eux ne nous offre l'exemple d'une synthèse totale.

Les éthers présentent des phénomènes plus délicats, des unions plus intimes, mais dont le caractère peut cependant être déterminé à l'aide des mêmes notions. Prenons par exemple l'éther oxalique, $C^{12}H^{10}O^{8}$. Ce corps est formé par l'union de l'alcool et de l'acide oxalique, avec séparation des éléments de l'eau :



$$C^{4}H^{2}O^{8} + 2C^{4}H^{6}O^{2} - 2H^{2}O^{2} = C^{12}H^{10}O^{8}.$$

Il renferme 12 équivalents de carbone, tandis que l'a-

cide oxalique et l'alcool en contiennent chacun 4 seulement. Son insolubilité dans l'eau le distingue tout d'abord de l'acide et de l'alcool. Avec le chlorure de calcium, comme vous le voyez, il n'y a formation d'aucun précipité. Cette absence de réaction n'est pas due à l'insolubilité de l'éther dans l'eau, car elle persiste même après une addition d'alcool, destinée à rendre l'éther soluble. Dans l'éther oxalique, l'alcool ne se décèle pas plus facilement que l'acide. La combinaison est donc plus avancée dans un éther que dans un sel.

Sera-t-il possible cependant de préparer avec l'éther oxalique toute la série des corps qui renferment 12 équivalents de carbone, ou bien même l'ensemble des corps contenant 10, 8, 6 équivalents de carbone, c'est-à-dire un nombre supérieur à celui de ses générateurs pris séparément? Non, Messieurs. En général, l'éther oxalique, lorsqu'on le fait réagir sur d'autres substances, produit seulement l'acide oxalique et l'alcool, ou bien leurs dérivés. Si, par exemple, on le traite par la potasse, et si on fait bouillir le tout pendant quelques instants, il se forme de l'oxalate de potasse : vous voyez en effet ce sel cristalliser sous vos yeux dans le tube d'essai. La liqueur, rendue légèrement acide, est devenue précipitable par le chlorure de calcium ; l'acide latent a donc reparu sous l'influence de l'alcali. L'alcool a également reparu ; car la liqueur donne maintenant de l'alcool à la distillation. Ici comme précédemment, l'union des molécules n'était donc pas encore assez intime pour qu'il y eût une synthèse complète, capable de résister à l'influence des agents d'hydratation.

Cette conclusion peut être confirmée d'une autre manière. En effet, nous venons de citer des réactions empruntées à l'action d'une base, c'est-à-dire à un phéno-

mène d'hydratation. On arriverait aux mêmes résultats généraux par l'étude des phénomènes d'oxydation. Si, par exemple, on fait passer la vapeur de l'éther oxalique dans un tube de verre chauffé entre 200 et 300 degrés, et contenant de l'hydrate de potasse, on obtient, par oxydation, deux corps distincts, un oxalate et un acétate. Le premier renferme l'un des générateurs de l'éther; le dernier répond à l'alcool, dont l'hydrogène a été brûlé par l'oxygène de l'eau contenue dans l'hydrate :



$$C^{12}H^{10}O^{8} + 4\,(KO,HO) = C^{4}K^{2}O^{8} + 2C^{4}H^{3}KO^{4} + 4H^{2}.$$

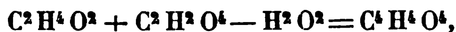
L'oxydation de l'éther oxalique par l'acide nitrique, par l'acide chromique, etc., conduirait à des résultats analogues, partageant toujours ce composé éthéré en deux ordres de dérivés, dont aucun ne renfermerait plus de 4 équivalents de carbone.

Le système général des réactions de l'éther oxalique est donc bien différent de celui d'un corps unitaire contenant 12 équivalents de carbone, et qui ne se partagerait en deux groupes dans aucune des réactions précédentes. Je dis d'ailleurs le système général des réactions, car il pourrait arriver telle circonstance singulière où la fusion des deux portions de carbone, contenues sous des formes distinctes dans l'éther oxalique, deviendrait plus complète : on obtiendrait alors des dérivés unitaires contenant 12 équivalents de carbone. Mais ce sont là des phénomènes exceptionnels et qui ne modifient pas le caractère général des métamorphoses de l'éther oxalique, en tant que composé secondaire. La même réserve s'applique aux autres exemples qui vont être développés.

Jusqu'ici nous avons pris une série de cas dans lesquels les corps envisagés peuvent être assez facilement scindés en deux molécules plus simples, sous l'influence

l'actions plus ou moins énergiques. Comparons maintenant des corps dans lesquels l'union des molécules est complète, c'est-à-dire des corps unitaires avec d'autres corps dans lesquels cette union n'est qu'apparente et facile à déceler, c'est-à-dire avec des corps secondaires. Nous avons déjà indiqué un fait de cette nature.

L'alcool méthylique, uni à l'acide formique avec séparation d'eau, produit l'éther méthylformique,



$$C^2H^4O^2 + C^2H^2O^4 - H^2O^2 = C^4H^4O^4,$$

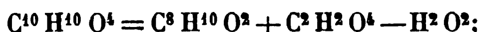
lorsque l'expérience se fait dans les conditions ordinaires; mais on peut obtenir par cette même combinaison, dans des conditions spéciales, l'acide acétique, $C^4H^4O^4$. Or l'éther méthylformique et l'acide acétique, bien qu'ayant la même formule et la même condensation, se comportent très-différemment à l'égard des réactifs. Tandis que l'acide acétique peut engendrer, par différentes transformations, tous les corps qui renferment 4 équivalents de carbone; au contraire, l'éther méthylformique se dédouble en général dans les mêmes conditions et produit seulement les dérivés de l'alcool méthylique et ceux de l'acide formique, c'est-à-dire des corps ne contenant pas plus de 2 équivalents de carbone : j'ai signalé ces phénomènes dans la précédente Leçon. Cet ordre de faits étant d'une grande importance, nous allons pousser plus loin les comparaisons entre divers composés ayant même formule et même condensation, mais doués de réactions et de dédoublements différents.

Soit la formule $C^{10}H^{10}O^4$. Elle comprend au moins cinq composés distincts; ce sont :

1° L'acide valérianique, $C^{10}H^{10}O^4$, corps acide, unitaire. Lorsqu'on le décompose, il peut former des corps qui contiennent 10 équivalents de carbone, et, par des

réactions convenables, il peut reproduire tous les composés de cette espèce. Il peut également donner naissance à tous les corps qui renferment 8 équivalents de carbone, à tous ceux qui en renferment 6, 4 et 2 équivalents.

2° L'éther butylformique répond à la même formule $C^{10}H^{10}O^{4}$:



$$C^{10}H^{10}O^{4} = C^{8}H^{10}O^{2} + C^{2}H^{2}O^{4} - H^{2}O^{2};$$

il est formé par la réunion directe de l'alcool butylique et de l'acide formique, avec séparation des éléments de l'eau. J'ajouterai d'ailleurs que ce mode de synthèse s'applique à l'acide valérianique aussi bien qu'à l'éther butylformique; seulement l'acide valérique ne prend naissance que dans des circonstances spéciales.

Mais si les formules sont les mêmes, ainsi que les générateurs, les réactions sont bien différentes. L'acide valérique en effet est acide, comme son nom l'indique; tandis que l'éther butylformique est neutre. L'acide valérique se combine à la potasse sans se dédoubler; tandis que l'éther butylformique reproduit l'alcool butylique et l'acide formique. Cet alcool et cet acide reparaissent dans la plupart des réactions de l'éther butylformique. D'où il suit que ledit éther est apte à reproduire les corps dérivés de l'alcool butylique, lesquels renferment 8 équivalents de carbone; il pourra même, si on se place dans les circonstances convenables, reproduire tous les corps renfermant 8 équivalents de carbone et tous ceux qui renferment 6, 4, 2 équivalents de carbone : mais il est incapable d'engendrer, dans les conditions ordinaires, toute la série des corps qui renferment 10 équivalents de carbone. Au contraire, l'acide valérique est capable de reproduire tous les corps qui renferment 10 équivalents de carbone, aussi bien que ceux qui contiennent 8, 6, 4,

2 équivalents de carbone. Il y a donc là une différence fondamentale entre l'acide valérianique, composé unitaire, et l'éther butylformique, composé secondaire.

3° Mêmes remarques pour un troisième principe représenté par la formule $C^{10}H^{10}O^4$, c'est l'éther méthylbutyrique, formé par la combinaison de l'alcool méthylique et de l'acide butyrique :



$$C^8H^8O^4 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^4;$$

ce nouvel éther est neutre et reproduit ses générateurs par l'action de la potasse, au lieu de se combiner intégralement à cet alcali. En général, il fournit à la fois deux ordres de dérivés, dont les uns renferment 8 équivalents de carbone, comme l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, et les autres 2 équivalents de carbone seulement, comme l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$. Mais cet éther n'est pas apte à reproduire toute la série des corps qui contiennent 10 équivalents de carbone.

4° L'éther éthylpropionique a également pour formule, $C^{10}H^{10}O^4$:



$$C^6H^6O^4 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^4.$$

Dans la plupart des cas il se dédouble, au même titre que l'éther précédent, en deux classes de dérivés tels, que les uns correspondent à l'acide propionique et contiennent au plus 6 équivalents de carbone, tandis que les autres répondent à l'alcool et ne contiennent que 4 équivalents de carbone. L'éther éthylpropionique n'est pas susceptible en général de reproduire un corps quelconque renfermant 10 équivalents de carbone, ou même 8 équivalents de carbone; mais il peut servir de générateur, au même titre que l'acide propionique, à tous les corps qui renferment 6 équivalents de carbone.

5° Mêmes développements pour l'éther propylacétique, formé par l'union de l'alcool propylique et de l'acide acétique :



$$C^6H^8O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^4.$$

Voilà donc cinq corps doués de la même formule, mais bien distincts par leurs réactions. Un seul, l'acide valérianique, est unitaire, et capable de produire parmi ses dérivés tout l'ensemble des corps qui renferment le carbone au même degré de condensation que lui, c'est-à-dire qui renferment 10 équivalents de cet élément. Les autres composés sont secondaires. Ces derniers sont formés par l'union de deux générateurs différents, entre la formule desquels s'établit une compensation telle, que les composés qui résultent de leur combinaison répondent à une formule identique. De tels principes sont ce que l'on appelle des corps *métamères*. Ils ont la même condensation, la même densité de vapeur, des propriétés physiques presque identiques, etc.; mais ils se distinguent par leur origine et par leurs dédoublements.

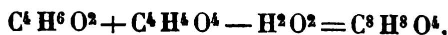
Cependant une distinction nouvelle est ici indispensable. Il ne faudrait pas croire qu'un composé secondaire se dédoublera d'une manière nécessaire et dans toutes ses réactions, en produisant constamment deux séries de corps correspondants aux deux générateurs primitifs. Dans certains cas, en effet, il peut arriver que la molécule complexe entre en réaction d'une seule pièce et fonctionne avec la totalité de son carbone, en fournissant un dérivé unique, secondaire au même titre que son générateur. Ainsi, par exemple, prenons l'acide éthyloxalique, dans lequel l'acide oxalique, acide bibasique, n'est combiné qu'à un seul équivalent d'alcool :



$$C^4H^2O^8 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^8H^6O^8;$$

ce nouveau composé est acide, c'est-à-dire qu'il peut se combiner aux bases, si on ménage suffisamment les réactions : il produit ainsi des éthyloxalates, dans lesquels la totalité du carbone demeure réunie au sein d'un même composé. Mais cette réunion est passagère, au même titre que dans l'acide éthyloxalique lui-même. En effet, si l'on fait intervenir une base en quantité excédante et pendant un temps suffisant, on reproduira l'alcool et l'acide oxalique. Il en sera de même dans la plupart des réactions, et l'on obtiendra en général les dérivés de l'acide oxalique et ceux de l'alcool, lesquels renferment au plus 4 équivalents de carbone, loin de reproduire toute la série des corps qui renferment 8 équivalents de carbone.

Les mêmes considérations s'appliquent à l'exemple suivant. Considérons trois corps qui ont pour formule $C^8H^8O^4$: ce sont l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, l'éther acétique,



$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^8H^8O^4,$$

et l'éther méthylpropionique,



$$C^2H^4O^2 + C^6H^6O^4 - H^2O^2 = C^8H^8O^4.$$

L'action de la potasse établit entre ces trois corps des différences tranchées, et conformes aux développements qui viennent d'être donnés à l'occasion d'une série toute pareille de corps métamères. Mais si les deux derniers composés, c'est-à-dire l'éther méthylpropionique et l'éther acétique, se dédoublent d'ordinaire en fournissant à la fois deux groupes de dérivés correspondants à leurs générateurs, et fort distincts des dérivés butyriques, cependant il est telle circonstance où les trois corps

métamères peuvent donner des dérivés analogues et renfermant également 8 équivalents de carbone. Ce cas demande un examen particulier.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur ces trois composés, on obtient, avec chacun d'eux, une série de corps dérivés renfermant tous 8 équivalents de carbone.

On obtient, par exemple :

Avec l'acide butyrique . . . . $C^8H^8O^4$
l'acide butyrique monochloré . . . . $C^8H^7ClO^4$
l'acide butyrique bichloré. . . . . $C^8H^6Cl^2O^4$
l'acide butyrique trichloré. . . . . $C^8H^5Cl^3O^4$
etc.,

suivant que la substitution du chlore à l'hydrogène est poussée plus ou moins loin.

Avec l'éther acétique . . . . $C^8H^8O^4$
on obtiendra l'éther acétique monochloré. . $C^8H^7ClO^4$
l'éther acétique bichloré. . . . . $C^8H^6Cl^2O^4$
l'éther acétique trichloré . . . . $C^8H^5Cl^3O^4$
etc.,

composés identiques aux précédents par leurs formules et leur condensation, mais doués de propriétés très-différentes.

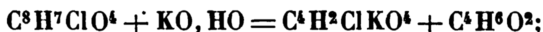
De même encore, l'éther méthylpropionique, $C^8H^8O^4$, produit

l'éther méthylpropionique chloré . . . . . $C^8H^7ClO^4$
l'éther méthylpropionique bichloré . . . . $C^8H^6Cl^2O^4$
l'éther méthylpropionique trichloré . . . . $C^8H^5Cl^3O^4$
etc.

Voilà donc trois séries de dérivés représentés par la même composition. Mais entre les dérivés chlorés de chaque série et les dérivés isomères des deux autres, il existe des différences correspondant à celles des corps

générateurs. On le reconnaît aisément en faisant agir la potasse sur les corps de ces trois séries.

Soit d'abord la série butyrique. De même qu'avec l'acide butyrique nous obtenons le butyrate de potasse $C^8H^7KO^4$; avec ses dérivés, nous obtiendrons
le butyrate de potasse monochloré . . . . $C^8H^6ClKO^4$
le butyrate de potasse bichloré. . . . . . $C^8H^5Cl^2KO^4$
le butyrate de potasse trichloré . . . . . $C^8H^4Cl^3KO^4$
etc.
Si nous traitons maintenant par la potasse les éthers acétiques chlorés cités précédemment, nous obtiendrons en général de l'alcool et un acétate de potasse chloré. Ainsi, avec l'éther acétique monochloré, nous obtiendrons de l'acétate de potasse monochloré et de l'alcool,


$$C^8H^7ClO^4 + KO, HO = C^4H^2ClKO^4 + C^4H^6O^2;$$

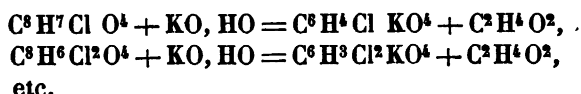
avec l'éther acétique bichloré,


$$C^8H^6Cl^2O^4 + KO, HO = C^4HCl^2KO^4 + C^4H^6O^2,$$

et ainsi de suite.

C'est même là un des cas les plus simples, parmi tous ceux qui peuvent se présenter dans l'étude des éthers chlorés, comme l'ont établi les travaux de MM. Leblanc et Malaguti. En effet, nous avons supposé que la substitution du chlore avait porté seulement sur la molécule acétique, tandis qu'elle peut avoir lieu également sur la molécule alcoolique, ou bien encore sur les deux à la fois. De là trois ordres de corps métamères, susceptibles de donner avec la potasse des dérivés différents. Mais, dans ces derniers dérivés, le carbone se partagera en général en deux groupes renfermant chacun 4 équivalents de carbone au plus. Cette remarque suffit, sans entrer dans le détail compliqué des réactions.

Les éthers méthylpropioniques chlorés donnent lieu à des réactions du même ordre :

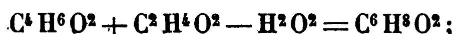


$$C^8H^7Cl\,O^4 + KO,HO = C^6H^4Cl\,KO^4 + C^2H^4O^2,$$
$$C^8H^6Cl^2O^4 + KO,HO = C^6H^3Cl^2KO^4 + C^2H^4O^2,$$
etc.

Ces faits montrent que les mêmes relations existent entre les dérivés chlorés qu'entre les corps hydrogénés auxquels ils correspondent : les modes généraux de décomposition de ces dérivés sont les mêmes que ceux des corps générateurs. Mais un seul mot suffira pour distinguer les trois familles de dérivés : avec l'acide butyrique on peut obtenir l'alcool butylique, $C^8H^{10}O^2$, le butylène, C^8H^8, l'acide succinique, $C^8H^6O^8$; tandis qu'aucun de ces corps ne peut être formé directement avec les deux éthers isomères.

Entrons plus avant encore dans l'étude de ces phénomènes, afin d'en montrer la délicatesse et de signaler toutes les difficultés qui peuvent se rencontrer dans la discussion des expériences synthétiques. Il s'agit des éthers mixtes, corps analogues aux éthers composés, mais résultant de l'union de deux alcools, avec élimination des éléments de l'eau.

Ainsi l'alcool ordinaire, combiné avec l'alcool méthylique, produit l'éther méthyléthylique :



$$C^4H^6O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^6H^8O^2;$$

l'alcool ordinaire, uni à une seconde molécule d'alcool, produit l'éther ordinaire :



$$C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^8H^{10}O^2;$$

l'alcool ordinaire, combiné avec l'alcool propylique, pro-

duit l'éther éthylpropylique :



$$C^4H^6O^2 + C^6H^8O^2 - H^3O^2 = C^{10}H^{12}O^2,$$

et ainsi d'une foule d'autres.

Attachons-nous particulièrement à une série de corps qui répondent à la formule



$$C^{10}H^{12}O^2.$$

Il en est de secondaires et il en est d'unitaires. Tels sont :

1° L'éther éthylpropylique, composé secondaire,



$$C^4H^6O^2 + C^6H^8O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{12}O^2;$$

2° L'éther méthylbutylique, composé secondaire,



$$C^2H^4O^2 + C^8H^{10}O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{12}O^2;$$

3° L'alcool amylique, $C^{10}H^{12}O^2$, composé unitaire.

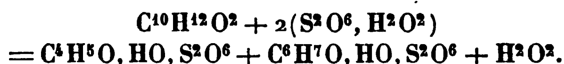
Tandis que l'alcool amylique est constitué par une molécule unitaire renfermant 10 équivalents de carbone, le premier éther est formé par l'union de deux molécules contenant l'une 4 et l'autre 6 équivalents du même élément; enfin, le second éther est formé par l'union de deux molécules contenant 2 et 8 équivalents de carbone. Dans le premier corps, le carbone est pour ainsi dire d'une seule pièce, tandis que dans les autres il appartient à deux groupes différents.

Or, les alcalis n'ont sur ces éthers aucune action hydratante, comparable à celles que nous leur avons vu exercer précédemment sur les éthers composés : les éthers mixtes, en effet, ne renferment aucune substance capable en se régénérant de jouer le rôle d'acide. Comment donc distinguerons-nous ces corps unitaires, tels que l'alcool amylique, de ces autres corps secondaires, tels que l'éther éthylpropylique et l'éther méthylbutylique ?

Le cas est épineux : cependant deux méthodes nous permettent d'atteindre le but; l'une est fondée sur l'hydratation, et l'autre sur l'oxydation.

La première consiste à faire agir sur les substances que l'on veut dédoubler certains acides très-énergiques et capables de fournir deux systèmes de dérivés, dont le premier se rattache à l'un des alcools, et le second à l'autre alcool.

Si, par exemple, on fait agir l'acide sulfurique concentré sur l'éther éthylpropylique, $C^{10}H^{12}O^2$, on obtient à la fois deux acides nouveaux, savoir : l'acide éthylsulfurique, C^4H^5O, HO, S^2O^6, correspondant à l'alcool ordinaire, et l'acide propylsulfurique, C^6H^7O, HO, S^2O^6, correspondant à l'alcool propylique :



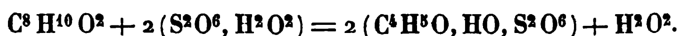
$$C^{10}H^{12}O^2 + 2(S^2O^6, H^2O^2)$$
$$= C^4H^5O, HO, S^2O^6 + C^6H^7O, HO, S^2O^6 + H^2O^2.$$

Avec l'alcool amylique, au contraire, nous n'obtiendrons qu'un seul composé, l'alcool amylsulfurique ;



$$C^{10}H^{11}O, HO, S^2O^6.$$

De même l'éther ordinaire, $C^8H^{10}O^2$, se comportera tout autrement que son isomère l'alcool butylique. Tandis que l'alcool butylique fournit un composé unique, renfermant 8 équivalents de carbone, C^8H^9O, HO, S^2O^6; l'éther ordinaire donne naissance à l'acide éthylsulfurique, qui n'en renferme que 4 :



$$C^8H^{10}O^2 + 2(S^2O^6, H^2O^2) = 2(C^4H^5O, HO, S^2O^6) + H^2O^2.$$

Voici la réaction : il suffit de mélanger l'éther avec l'acide sulfurique pour voir se produire une réaction très-vive, avec ébullition du liquide. Le liquide qui reste, après l'expérience, est devenu soluble dans l'eau, contrairement

à ce qu'il était auparavant. J'ai cru devoir vous montrer cette expérience, afin de manifester avec quelle facilité s'effectue le dédoublement des éthers mixtes, dans les conditions ci-dessus définies.

La seconde méthode destinée à dédoubler les éthers mixtes est plus générale. Elle consiste à faire subir à ces corps une oxydation énergique, par suite de laquelle leur carbone se partage en quelque sorte en deux morceaux, correspondant aux deux générateurs.

Reprenons en effet les mêmes exemples que ci-dessus.

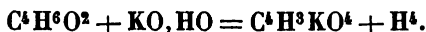
L'alcool amylique, traité par l'acide nitrique, fournit l'acide valérianique, $C^{10}H^{10}O^4$, l'éther amylique de cet acide, et divers autres corps renfermant 10 équivalents de carbone.

Un éther mixte, au contraire, produit deux ordres de composés, dérivant des deux alcools générateurs. Ainsi l'éther éthylpropylique, $C^{10}H^{12}O^2$, isomère de l'alcool amylique, étant traité par l'acide nitrique, donnera de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, de l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, et divers dérivés renfermant 6 et 4 équivalents de carbone; mais, en général, il ne fournira point de corps renfermant 10 équivalents de carbone ni même 8 équivalents. La molécule de cet éther se trouve presque toujours dédoublée, par le fait de l'oxydation.

De même l'alcool butylique, $C^8H^{10}O^2$, produit l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, etc.; tandis que l'éther ordinaire, malgré la vivacité avec laquelle il s'attaque, ne fournit point de dérivés autres que ceux de l'alcool ordinaire.

Il est donc facile de distinguer, par l'action de l'acide nitrique, les composés éthérés, dont la constitution est secondaire, et les alcools isomères, dont la constitution est unitaire.

Au lieu d'employer l'acide nitrique, il est souvent avantageux de mettre en usage une substance dont les propriétés oxydantes sont moins évidentes, *à priori*, mais souvent plus nettes quant au résultat, je veux parler de l'hydrate de potasse, KO, HO. MM. Dumas et Stas ont montré en effet que l'hydrate de potasse, en raison de l'oxygène de l'eau qu'il renferme, peut jouer le rôle d'oxydant énergique à l'égard des alcools. Si on fait passer un courant de vapeur d'alcool dans un tube chauffé vers 200 ou 250 degrés, et contenant de l'hydrate de potasse pur, ou mieux mélangé avec de la chaux (chaux potassée) pour le rendre moins fusible, l'alcool se trouve oxydé, en vertu d'une réaction très-simple :



$$C^4H^6O^2 + KO,HO = C^4H^3KO^4 + H^4.$$

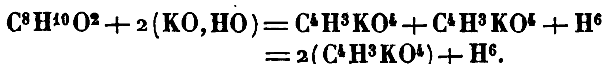
L'acétate de potasse reste dans le tube et l'hydrogène se dégage.

Faisons subir le même traitement à un éther mixte, une réaction analogue se produira : mais deux sels différents se formeront par l'oxydation des deux alcools primitivement combinés. Avec l'éther éthylpropylique, nous obtiendrons un mélange d'acétate et de propionate de potasse :



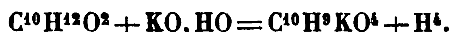
$$C^{10}H^{12}O^2 + 2(KO,HO) = C^4H^3KO^4 + C^6H^5KO^4 + H^6.$$

Avec l'éther ordinaire, les phénomènes sont plus simples encore; car on obtient deux dérivés identiques renfermant 4 équivalents de carbone, c'est-à-dire deux fois moins condensés que l'éther et les mêmes qui seraient fournis par l'alcool ordinaire :



$$\begin{aligned} C^8H^{10}O^2 + 2(KO,HO) &= C^4H^3KO^4 + C^4H^3KO^4 + H^6 \\ &= 2(C^4H^3KO^4) + H^6. \end{aligned}$$

Au contraire, si le corps oxydé de la sorte est un corps unitaire, si on a affaire, par exemple, à l'alcool amylique, on n'obtient qu'un seul sel, où le carbone conserve la même condensation que dans cet alcool :



$$C^{10}H^{12}O^{2} + KO,HO = C^{10}H^{9}KO^{4} + H^{4}.$$

Ainsi donc, la différence entre les alcools et les éthers mixtes se trouve nettement établie, soit par hydratation, soit par oxydation, et nous voyons clairement comment dans les synthèses de principes secondaires on ne saurait produire en général au moyen du corps complexe toute la suite des composés où le carbone se trouve au même état de condensation que dans le composé unitaire représenté par la même formule.

Entre les éthers mixtes et les alcools de même formule, il existe d'ailleurs certaines différences qui les distinguent au premier aspect. Au point de vue des propriétés physiques, on peut remarquer qu'un éther mixte bout environ 70 degrés plus bas que l'alcool isomérique. Les fonctions chimiques diffèrent également; ainsi, les alcools se combinent lentement et par voie directe aux acides même faibles, tels que les acides organiques; tandis que les éthers mixtes, mis en contact avec ces mêmes acides faibles, ne s'y combinent directement ni à froid, ni à 100 degrés : ils ne s'unissent directement dans ces conditions qu'à certains acides très-énergiques et capables de les scinder.

Cependant, entre les composés unitaires et les composés secondaires isomériques, les différences ne sont pas toujours aussi apparentes que celles que nous venons de développer. Dans le nouvel ordre de substances que nous allons signaler, il s'est trouvé des corps si analogues, qu'on les a pendant quelque temps confondus les uns

avec les autres, bien que ces corps aient une constitution fort différente.

Tel est le cas des acides oxyvalérique, méthyloxybutyrique et éthyllactique, tous trois représentés par la formule



$$C^{10}H^{10}O^{6}.$$

L'acide oxyvalérique, $C^{10}H^{10}O^{6}$, provient de l'oxydation de l'acide valérianique, $C^{10}H^{10}O^{4}$. C'est un acide monobasique; il engendre des oxyvalérates très-bien définis, des éthers, des amides, etc., toujours sans se dédoubler.

L'acide méthyloxybutyrique est produit par la réaction de l'acide oxybutyrique naissant sur l'alcool méthylique, dans certaines conditions spéciales :



$$C^{2}H^{4}O^{2} + C^{8}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2} = C^{10}H^{10}O^{6}.$$

C'est aussi un acide fort soluble dans l'eau, capable également de former des sels monobasiques, des éthers, des amides, tous isomères avec les dérivés oxyvalériques.

Enfin, l'acide éthyllactique ou éthyloxypropionique est formé d'une manière analogue au précédent par la réaction de l'acide lactique (oxypropionique) sur l'alcool ordinaire :



$$C^{4}H^{6}O^{2} + C^{6}H^{6}O^{6} - H^{2}O^{2} = C^{10}H^{10}O^{6}.$$

Ce nouvel acide a la même formule que l'acide oxyvalérique; l'action des alcalis, soit à la température ordinaire, soit à 100 degrés, ne fait apercevoir aucune différence entre les deux acides; leurs sels sont tellement analogues, toutes leurs propriétés se confondent tellement, que pendant quelque temps ces deux corps ont été confondus. Cependant ils ne sont pas identiques. Mais pour les distinguer, il faut recourir à une méthode spéciale,

la méthode de réduction, attendu que la méthode d'hydratation est ici tout à fait impuissante.

Le corps réducteur que l'on met en jeu vis-à-vis de ces acides est l'acide iodhydrique, dont l'hydrogène se trouve exercer ici une influence équivalente à celle de l'hydrogène naissant : on est conduit ainsi à des dérivés très-différents.

Avec l'acide oxyvalérique,



$$C^{10}H^{10}O^{6} + 2HI = C^{10}H^{10}O^{4} + 2HO + 2I,$$

on n'obtient que de l'acide valérianique;

Avec l'acide méthyloxybutyrique,



$$C^{10}H^{10}O^{6} + 3HI = C^{8}H^{8}O^{4} + C^{2}H^{3}I + 2HO + 2I,$$

on obtient de l'acide butyrique et de l'éther méthyliodhydrique;

Enfin, avec l'acide éthyllactique,



$$C^{10}H^{10}O^{6} + 3HI = C^{6}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{5}I + 2HO + 2I,$$

on obtient de l'acide propionique et de l'éther éthyliodhydrique.

Ces trois acides ont donc une constitution tout à fait différente.



SEIZIÈME LEÇON.

(26 Avril 1864.)

Les composés unitaires et les composés secondaires (fin).

SOMMAIRE. — Les alcalis isomères. — Distinction par l'acide nitreux.

Sur les degrés inégaux de ressemblance entre les composés unitaires et les composés secondaires. — Trois méthodes pour les distinguer : hydratation, réduction, oxydation. — Ce qu'il faut faire pour établir la constitution d'un corps.

Quelques circonstances où les corps unitaires prennent naissance.

Influence de la température à laquelle un corps s'est formé sur sa constitution. — Hypothèse sur les quantités inégales de chaleur dégagées au moment de la combinaison. — Relations entre les points d'ébullition des corps unitaires et secondaires, — entre leurs densités, — entre leurs chaleurs de combustion.

Messieurs,

Nous terminerons aujourd'hui l'exposition des faits généraux relatifs à la comparaison des composés simples ou unitaires, et des composés complexes ou secondaires. Mais avant de résumer les faits présentés jusqu'ici, je crois devoir citer encore un exemple très-remarquable de corps ayant la même formule et différant cependant par leur constitution.

Cet exemple est tiré de l'étude des alcalis organiques et répond à une relation d'une grande généralité. Considérons la propylammine, C^6H^9Az, alcali qui résulte de l'union de l'ammoniaque avec l'alcool propylique :



$$C^6H^9Az = AzH^3 + C^6H^8O^2 - H^2O^2.$$

Cet alcali a la même formule que la méthyléthylammine :



$$C^6H^9Az = AzH^3 + C^2H^4O^2 + C^4H^6O^2 - 2H^2O^2;$$

mais le dernier alcali a une constitution bien différente du premier, car il dérive des deux alcools méthylique et éthylique, successivement unis à l'ammoniaque.

Les mêmes réflexions s'appliquent à un troisième corps, métamère avec les précédents, la triméthylammine qui résulte de l'union de 1 équivalent d'ammoniaque avec 3 équivalents successifs d'alcool méthylique :



$$AzH^3 + 3C^2H^4O^2 - 3H^2O^2 = C^6H^9Az.$$

La ressemblance entre ces trois alcalis est très-grande, elle s'étend à toutes leurs propriétés physiques. Ils sont en effet tous trois liquides, doués d'une odeur pareille, tous trois très-solubles dans l'eau, dans l'alcool ; ils ont à peu près la même densité à l'état liquide ; ils bouillent tous trois à des températures voisines de 60 degrés, etc. Leurs sels ont des formules identiques et des propriétés toutes pareilles. Leurs trois chlorhydrates, par exemple, peuvent être écrits



$$C^6H^9Az, HCl;$$

tous trois ont même forme cristalline ; tous trois sont également déliquescents, solubles dans l'alcool absolu, etc. Mêmes analogies entre les trois sulfates



$$C^6H^9Az, HO, SO^3.$$

En un mot, la ressemblance de ces alcalis est telle, qu'ils ont été confondus plus d'une fois. On avait trouvé, par exemple, dans l'urine et dans la saumure de harengs un alcali organique correspondant à la formule précédente, et on l'avait désigné sous le nom de propylammine ; ce n'est que plus tard que l'on a reconnu que ce corps n'était pas de la propylammine, mais bien de la triméthylammine. La même confusion a été faite également dans une autre circonstance où l'on avait obtenu

par la distillation d'une plante à odeur désagréable, le *Chenopodium vulvaria*, un alcali désigné d'abord sous le nom de propylammine et qui était encore de la triméthylammine.

La ressemblance entre ces trois alcalis est donc extrême. Cependant ces corps ont une constitution bien différente. La propylammine est la seule qui puisse donner naissance à toute la série des corps renfermant 6 équivalents de carbone, c'est-à-dire à l'ensemble des dérivés propyliques. L'éthylméthylammine donne naissance à deux ordres de dérivés : les uns renferment 4 équivalents de carbone, ce sont des composés éthyliques; les autres renferment 2 équivalents de carbone, ce sont des composés méthyliques. Enfin, la triméthylammine ne peut donner naissance en général qu'à des composés méthyliques, renfermant 2 équivalents de carbone.

Mais ces dérivés si différents, fournis par les trois alcalis, ne peuvent être obtenus qu'à l'aide de certaines réactions qui ne se présentent pas tout d'abord.

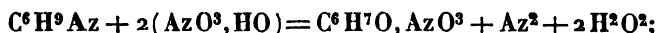
Il ne suffit pas de les faire bouillir avec de la potasse, comme on pourrait le faire avec un éther composé; on n'obtiendrait ici aucun résultat.

Les oxacides concentrés se combinent à ces bases pour donner des sels parfaitement définis, mais ils n'établissent entre elles aucune différence saillante, parce qu'ils ne décomposent pas en général les alcalis eux-mêmes.

Les agents de réduction sont également inefficaces.

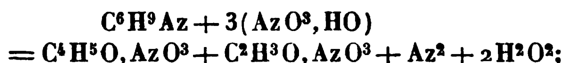
Les agents d'oxydation sont les seuls qui conduisent à un résultat décisif. Si on fait agir en effet sur l'un quelconque des alcalis précédents l'acide nitrique concentré et chargé de produits nitreux, cet acide brûle et

détruit la molécule complexe. L'oxydation se porte principalement sur l'ammoniaque, tandis que la molécule alcoolique est à peu près respectée. On obtient donc les dérivés de l'alcool unique ou des alcools multiples qui ont constitué l'alcali par leur combinaison avec l'ammoniaque. Ces dérivés sont, en général, les éthers nitreux desdits alcools. Ainsi, dans ces conditions, la propylammine donne naissance à l'éther propylnitreux :



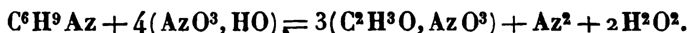
$$C^6H^9Az + 2(AzO^3,HO) = C^6H^7O,AzO^3 + Az^2 + 2H^2O^2;$$

la méthyléthylammine donne naissance à l'éther nitreux ordinaire et à l'éther méthylnitreux :



$$C^6H^9Az + 3(AzO^3,HO)$$
$$= C^4H^5O,AzO^3 + C^2H^3O,AzO^3 + Az^2 + 2H^2O^2;$$

enfin, la triméthylammine donne seulement naissance à l'éther méthylnitreux :



$$C^6H^9Az + 4(AzO^3,HO) = 3(C^2H^3O,AzO^3) + Az^2 + 2H^2O^2.$$

Les trois alcalis sont ainsi différenciés par la nature de leurs dérivés.

En résumé, tous les exemples que nous avons cités conduisent à cette conclusion, que pour mettre en évidence la simplicité ou la complexité des groupements organiques, il faut, en général, détruire ces groupements.

Il nous reste maintenant à rapprocher les uns des autres les divers résultats auxquels nous sommes parvenus, afin d'en tirer certaines règles générales, applicables aux synthèses que nous voulons réaliser; certaines règles qui nous permettent de reconnaître si les condensations des molécules que nous aurons réalisées correspondent à une fusion complète du carbone des générateurs, ou bien si ces complications répondent à une simple juxtaposition.

Nous y parviendrons en nous appuyant sur deux ordres de notions : les unes relatives au degré de ressemblance qui peut exister entre les corps unitaires et les corps secondaires de même formule; les autres relatives aux méthodes qu'il convient de suivre pour découvrir la constitution de ces corps.

Le degré de ressemblance entre les corps unitaires et les corps secondaires ne peut être pleinement apprécié que par l'étude comparée des corps qui offrent la même formule, c'est-à-dire des corps isomères. Les résultats sont surtout décisifs quand il s'agit de corps ayant les mêmes générateurs, comme il a été dit de l'acide acétique comparé à l'éther méthylformique, de l'acide valérique comparé à l'éther butylformique, etc.

Or, nous avons vu que cette ressemblance présente des degrés fort variables. Deux corps isomères, l'un secondaire, l'autre unitaire, peuvent avoir des fonctions chimiques différentes ou bien des fonctions chimiques semblables. Si les fonctions chimiques diffèrent, il en est généralement de même de leurs propriétés physiques. La différence de constitution entre les deux corps est alors évidente, et les dédoublements la manifestent avec facilité. Tel est le cas des éthers composés, comparés aux acides de même formule. Tels sont encore les éthers mixtes, comparés aux alcools.

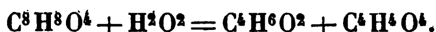
Mais nous avons vu d'autres exemples dans lesquels les fonctions chimiques des corps secondaires et celles des corps unitaires sont les mêmes; les propriétés physiques peuvent être également pareilles. Les dédoublements sont alors beaucoup plus difficiles à opérer. Tel est le cas des acides à 6 équivalents d'oxygène, que nous avons cités précédemment et que l'on ne pourrait guère distinguer sans le concours des agents de réduction; tels sont les

alcalis dont nous avons parlé en commençant cette Leçon, substances que l'oxydation peut seule dédoubler. Vous voyez par là, et j'insiste sur ce point, qu'il ne suffit pas que deux corps aient la même formule et la même fonction chimique pour qu'ils soient identiques; il ne suffit pas davantage qu'ils aient sensiblement les mêmes propriétés physiques, comme le prouve la comparaison des alcalis métamères que je vous ai cités tout à l'heure. Dans tous les cas, il faut soumettre les corps dont on suspecte la constitution à l'épreuve des méthodes comparatives que nous avons appliquées à divers corps particuliers, et dont je vais essayer de résumer l'esprit général.

Ces méthodes sont au nombre de trois : l'hydratation, la réduction et l'oxydation.

La première consiste à fixer un certain nombre d'équivalents d'eau sur les corps à examiner; elle peut opérer directement ou indirectement.

L'hydratation est directe, alors qu'on dédouble les éthers composés par l'action seule de l'eau :


$$C^8H^8O^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4.$$

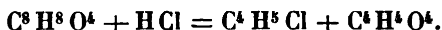
Elle est indirecte, dans le cas où cette fixation d'eau est effectuée par l'intervention préalable d'une base ou d'un acide. Ainsi, pour fixer l'eau sur l'éther acétique, de façon à obtenir l'alcool ordinaire et l'acide acétique, on peut faire agir sur cet éther l'hydrate de potasse à 100 degrés ou même à froid; la réaction qui se produit au bout de quelque temps répond à la formule suivante :


$$C^8H^8O^4 + KO, HO = C^4H^6O^2 + C^4H^3KO^4.$$

Elle équivaut à une fixation d'eau, puisque l'alcool est reproduit d'une part, et que de l'autre, en décom-

posant l'acétate de potasse, on peut obtenir en nature l'acide acétique.

Il en est de même en général lorsque l'on fait agir les acides. Dans le cas de l'acide chlorhydrique agissant sur l'éther acétique, on aura :



$$C^8H^8O^4 + HCl = C^4H^5Cl + C^4H^4O^4.$$

L'acide acétique reparaît en nature; et l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl, traité par des agents convenables, peut, à son tour, produire de l'acide chlorhydrique et de l'alcool ordinaire. Donc cette série de réactions se résume en une fixation d'eau.

Telle est la méthode d'hydratation. Elle s'applique dans toute son étendue aux éthers composés. Mais la décomposition des éthers mixtes s'obtient seulement par l'action des acides énergiques et concentrés.

La seconde méthode est la méthode de réduction. Elle consiste à faire agir l'hydrogène naissant sur les corps entre lesquels on cherche à établir une différence, de façon à résoudre les uns en deux groupes, tandis que les autres n'en fournissent qu'un seul. Cette action produit soit une addition d'hydrogène, soit une élimination d'oxygène.

Si, par exemple, nous faisons agir l'hydrogène naissant sur l'acide oxyvalérique, c'est une élimination d'oxygène que nous produisons :



$$C^{10}H^{10}O^6 + H^2 = C^{10}H^{10}O^4 + H^2O^2.$$

La méthode de réduction n'est applicable que dans un nombre de cas assez limité; elle ne peut l'être ni à l'égard des éthers composés ou mixtes, ni à l'égard des alcalis.

La troisième méthode, dite d'oxydation, est la plus générale, puisqu'elle s'étend également aux éthers com-

posés, aux éthers mixtes, aux alcalis, etc. Mais elle ne présente pas les mêmes avantages que les précédentes. En effet, au lieu de reproduire les générateurs des composés complexes, elle ne permet d'obtenir que leurs dérivés.

En résumé, pour s'assurer de l'identité ou de la dissemblance de deux substances représentées par une même formule et pour reconnaître la constitution unitaire ou secondaire d'un composé donné, il faut faire intervenir ces trois méthodes successivement. On ne pourra prononcer que le composé est unitaire que dans le cas où l'on aura obtenu un composé capable de reproduire tous les corps contenant le carbone sous le même état de condensation. Il faut préparer en particulier quelques dérivés bien connus par leurs réactions pour contenir cette quantité de carbone, capables d'ailleurs d'engendrer, en vertu de réactions connues, tous les autres corps de même condensation, et tous les corps où le carbone est moins condensé. Ainsi, par exemple, avec un composé contenant 10 équivalents de carbone on devra chercher à obtenir l'acide valérianique, $C^{10}H^{10}O^4$, et ses sels, l'alcool amylique, $C^{10}H^{12}O^2$, et ses éthers. Un tel composé doit encore se prêter à la préparation des corps placés de plus en plus bas sur l'échelle de condensation, tels que l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, etc. Ces principes et tous les principes comparables doivent s'obtenir en enlevant peu à peu et par une oxydation méthodique, le carbone du corps qui renferme 10 équivalents de carbone; en un mot, il faut démontrer qu'un tel composé est apte à produire la série entière des corps également condensés et celle des corps moins condensés. On devra s'attacher particulièrement à quelques exemples caractéristiques que l'on étudiera complétement au point de vue

de leurs formes cristallines et du cycle de leurs métamorphoses. Je vous rappellerai en passant que les composés chlorés ne présentent souvent rien de décisif, ainsi que nous l'avons établi par l'étude des éthers de la formule $C^8H^8O^4$; cette insuffisance résulte de ce que le chlore peut remplacer en général l'hydrogène dans les molécules organiques, soit simples, soit complexes, sans modifier autrement leur constitution secondaire ou unitaire.

Voilà ce qui arrive dans les réactions d'une substance unitaire.

Si, au contraire, le corps soumis à notre examen est secondaire, il est évident qu'il se comportera différemment : non-seulement on n'obtiendra pas par son moyen toute la série des corps où le carbone est également condensé; mais encore les réactions du composé secondaire produiront le plus souvent deux dérivés simultanés, appartenant à des séries inférieures, et tels, que la somme des équivalents de leur carbone soit égale au nombre des équivalents de carbone qui constitue le corps primitif.

Il est bien entendu d'ailleurs que tout ceci s'applique au système général des réactions des corps, et sauf les réserves relatives à certaines circonstances rares où une substance secondaire peut donner naissance à un dérivé de l'ordre unitaire et d'une condensation comparable à la sienne, par suite de l'union plus intime de ses composants.

Trois circonstances de cette nature méritent d'être particulièrement signalées, savoir :

1° Le passage par une suite de transformations qui aboutissent à un composé unitaire d'une stabilité exceptionnelle;

2° L'action de certains réactifs très-énergiques, et

particulièrement des corps réducteurs, exerçant leur influence à la fois sur les deux composants de la substance secondaire;

3° Enfin la formation d'une combinaison cyanhydrique, laquelle rentre à certains égards dans la condition précédente.

Donnons quelques exemples pour mettre en lumière ces trois circonstances intéressantes :

1° Le passage à travers une suite de transformations.

Ainsi, le chlorure d'éthylène perchloré (1), C^4Cl^6, composé unitaire qui renferme 4 équivalents de carbone, s'obtient par l'action du chlore poussée à l'extrême sur certains éthers méthyliques, au même titre que par l'action du chlore sur les éthers éthyliques. Tel est notamment le résultat de l'action du chlore sur le méthylal, composé préparé par l'oxydation de l'alcool méthylique et qui peut être regardé comme une combinaison d'alcool et d'aldéhyde méthyliques. La production du chlorure d'éthylène perchloré résulte de son extrême stabilité, qui en détermine la formation, et par suite la fusion complète des deux molécules carbonées plus simples contenues dans le composé secondaire.

Des phénomènes du même ordre s'observent également lorsque les corps ont été transformés sous l'influence d'une température élevée.

2° L'action de certains réactifs très-énergiques.

Une action de ce genre exercée sur un composé secondaire peut déterminer la fusion complète des deux molécules carbonées, c'est-à-dire leur transformation en un composé nouveau et unitaire, qui demeure combiné avec le réactif mis en œuvre. Le potassium et le sodium sont

(1) *Syn.*, sesquichlorure de carbone.

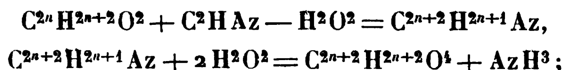
particulièrement aptes à provoquer de semblables effets.

Ainsi, d'après M. Löwig, l'éther oxalique, traité par l'amalgame de potassium, donne naissance à des acides particuliers et unitaires, où le carbone est plus condensé que dans l'alcool et dans l'acide oxalique. J'ai observé quelques effets analogues avec l'éther formique.

3° La formation d'un composé cyanique. C'est dans cet ordre le cas de condensation qui a été le plus étudié.

Les corps formés par la combinaison de l'acide cyanhydrique, libre ou naissant, avec une substance organique, et spécialement avec un alcool ou un aldéhyde, sont en général propres à engendrer des composés unitaires. Il suffit en effet de chasser l'azote sous forme d'ammoniaque, ce qui s'effectue par l'influence, soit des acides, soit des alcalis concentrés, pour obtenir un corps nouveau, exempt d'azote et qui renferme les éléments de l'acide formique réunis avec ceux du composé primitif. Ce corps nouveau est le plus souvent unitaire.

Ainsi, par exemple, un alcool, en se combinant avec l'acide cyanhydrique, forme un éther, et cet éther, traité par la potasse, produit de l'ammoniaque et un acide particulier, formé par la réunion complète du carbone de l'alcool et de celui de l'acide cyanhydrique, ou plutôt de l'acide formique. Voici les formules types de ces réactions :



$$C^{2n}H^{2n+2}O^2 + C^2HAz - H^2O^2 = C^{2n+2}H^{2n+1}Az,$$
$$C^{2n+2}H^{2n+1}Az + 2H^2O^2 = C^{2n+2}H^{2n+2}O^4 + AzH^3;$$

c'est-à-dire



$$\text{Alcool} + C^2H^2O^4 - H^2O^2 = \text{Acide nouveau.}$$

Pour compléter l'étude comparée de la formation des composés secondaires et des composés unitaires, il ne

nous reste plus qu'à chercher jusqu'à quel point la connaissance des conditions dans lesquelles un corps a pris naissance peut éclairer sa constitution. En effet, l'examen des conditions dans lesquelles s'opère la réunion de deux substances, et la discussion des effets produits par cette réunion fournissent des indices très-dignes d'intérêt sur l'unité ou la complexité du composé résultant. Les phénomènes calorifiques méritent surtout notre attention.

En général, quand la combinaison de deux principes organiques s'opère à une température inférieure à 200 degrés, le composé produit est secondaire. Au contraire, si la température à laquelle s'effectue la combinaison est plus élevée que 300 ou 400 degrés, le composé produit est très-souvent unitaire. Il en est ainsi, par exemple, dans la formation des carbures pyrogénés et des acétones. Cette relation entre le caractère de la combinaison et la température à laquelle elle a été produite suffit pour montrer combien est capital le rôle de la chaleur dans la formation des combinaisons unitaires.

On peut invoquer à l'appui de cette opinion l'influence déterminante que certains réactifs énergiques, les métaux en particulier, jouent parfois dans la transformation d'un composé secondaire en composé unitaire, et dans la réunion complète de deux corps distincts en un seul composé également unitaire. En effet, les résultats que je viens de rappeler paraissent liés avec l'aptitude de ces métaux à s'unir à l'oxygène, et avec le dégagement de chaleur énorme qui tend à résulter de leur oxydation.

Tout porte à admettre que la différence qui sépare les deux ordres de composés dépend des quantités de chaleur dégagées par le fait de la combinaison. Étant donnés deux corps, s'ils se réunissent en dégageant peu

de chaleur, le composé sera secondaire; s'ils en dégagent davantage, il pourra être unitaire.

Vous objecterez peut-être que c'est là une hypothèse; car jusqu'à présent nous n'avons guère appris à mesurer les quantités de chaleur dégagées dans la formation des corps organiques, tels que les éthers, les alcalis, etc.: les réactions qui engendrent ces corps sont trop lentes ou trop détournées pour se prêter à des déterminations directes de ce genre. Cependant, ce qui rend fort vraisemblable l'hypothèse que nous venons d'émettre, même indépendamment des considérations qui précèdent, c'est l'étude comparée des propriétés physiques des composés secondaires, et des composés unitaires isomériques, alors qu'ils sont formés par les mêmes générateurs. Nous allons le faire voir en rapprochant les densités, les points d'ébullition et les chaleurs de combustion de ces deux ordres de corps. Établissons d'abord, par l'étude des composés minéraux, les principes généraux sur lesquels nous voulons nous appuyer.

En général, si dans la formation d'un composé la chaleur développée a été considérable, le composé résultant est beaucoup moins volatil que les corps qui l'ont formé. Que l'eau se produise par la combinaison de l'oxygène à l'hydrogène, un énorme dégagement de chaleur se manifeste : or, l'eau est liquide à la température ordinaire, tandis que ses générateurs sont des gaz permanents.

Comparons, au contraire, le carbone et le soufre avec le produit de leur combinaison, c'est-à-dire le sulfure de carbone : ce composé est plus volatil que ses éléments. Or la combinaison du carbone et du soufre ne paraît donner lieu qu'à un faible dégagement de chaleur : du moins on est autorisé à tirer cette conclusion d'après les

expériences de MM. Favre et Silbermann sur les chaleurs de combustion du carbone, du soufre et du sulfure de carbone. En effet, la combustion du sulfure de carbone dégage plus de chaleur que la combustion de ses éléments. Si la détermination de ces quantités de chaleur avait été faite à une température supérieure à celle à laquelle le carbone se combine au soufre, il serait sans doute permis d'en conclure strictement que la combinaison du carbone et du soufre donne lieu à un certain refroidissement; mais ce résultat paraît peu vraisemblable, puisqu'il s'agit d'une combinaison directe. Dans tous les cas, il indique que la chaleur dégagée doit être bien faible.

Sans recourir à des phénomènes aussi extrêmes, on pourrait citer, en Chimie minérale, une foule d'exemples propres à établir la même relation entre la volatilité d'un composé et la chaleur développée lors de sa formation.

Il est une autre propriété qui présente également une certaine liaison avec les quantités de chaleur dégagées pendant la combinaison : il s'agit de la densité des corps pris sous forme solide ou liquide. En général, dans une combinaison solide ou liquide, la condensation est d'autant plus forte, que la chaleur dégagée a été plus grande. Soit l'hydrate de potasse, KO, HO; ce corps possède une densité très-voisine de 2, tandis que le potassium a pour densité le nombre 0,86. Cependant le potassium forme les $\frac{5}{7}$ environ du poids de la potasse : d'où il suit que le volume du potassium nécessaire pour former 1 centimètre cube d'hydrate de potasse, est supérieure à 1 $\frac{1}{2}$ centimètre, c'est-à-dire une fois et demie aussi grand que celui de la potasse formée. Au moment de la combinaison, le volume de l'eau, celui de l'oxygène et plus du tiers du volume du potassium ont donc disparu. Cette énorme conden-

sation des éléments correspond précisément à une énorme quantité de chaleur produite.

Au contraire, le sulfure de carbone est moins dense que le soufre et le carbone, pris individuellement. De nombreux exemples pourraient être signalés à l'appui de ceux-là pour établir une certaine relation entre la densité d'un corps et la chaleur dégagée lors de sa formation.

Appliquons maintenant les notions que nous venons d'établir par l'étude des composés minéraux à la comparaison des composés organiques : nous nous attacherons surtout aux corps isomériques, dont le rapprochement est décisif.

Soient l'éther méthylformique et l'acide acétique : ces deux corps ont pour formule $C^4H^4O^4$. On peut les obtenir au moyen des mêmes générateurs, c'est-à-dire de l'acide formique et de l'alcool méthylique. Comparons leurs propriétés physiques.

L'éther méthylformique, composé secondaire, bout à 33 degrés; tandis que l'acide acétique, composé unitaire, bout à 117 degrés. La différence entre les deux points d'ébullition est de 84 degrés. Le composé unitaire est donc moins volatil que le composé secondaire.

Il est également plus dense; car la densité de l'acide acétique, à 15 degrés, est égale à 1,063; tandis que la densité de l'éther méthylformique, à 15 degrés, est égale à 0,977.

Il est donc vraisemblable que si l'on réussissait à mesurer les quantités de chaleur produites, lorsque ces deux corps prennent naissance au moyen des mêmes générateurs, on trouverait qu'elles sont plus faibles dans la formation de l'éther méthylformique que dans la formation de l'acide acétique.

Cette hypothèse trouve une confirmation indirecte,

mais très-importante, dans la détermination des quantités de chaleur dégagées par la combustion de ces deux composés. En effet, d'après MM. Favre et Silbermann, la quantité de chaleur dégagée dans la combustion d'un gramme d'acide acétique est égale à 3500 calories; tandis que la quantité de chaleur dégagée dans la combustion d'un gramme d'éther méthylformique est égale à 4200 calories. Or, il paraît évident que, dans les conditions ordinaires, la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'un corps composé, c'est-à-dire par la combinaison des éléments de ce corps avec l'oxygène, doit être d'autant moindre que la formation préalable du composé aura déjà donné lieu à une production de chaleur plus considérable.

Les mêmes remarques s'appliquent à l'acide butyrique, composé unitaire, comparé avec l'éther acétique, composé secondaire, tous deux représentés par la même formule : $C^8H^8O^4$. En effet, le premier bout à 163 degrés, le second à 74 degrés, c'est-à-dire 89 degrés plus bas. La densité de l'acide butyrique, à 0 degré, est égale à 0,989; celle de l'éther acétique, à la même température, est égale à 0,910. Enfin, la chaleur de combustion de l'acide butyrique est égale à 5650 calories, et celle de l'éther acétique à 6300.

En général, des différences semblables s'observent lorsque l'on compare terme à terme toute la série des éthers secondaires et toute la série des acides unitaires représentés par la même formule.

Des différences de même ordre résultent de la comparaison des éthers mixtes et des alcools représentés par la même formule. Entre le point d'ébullition de l'éther ordinaire, $C^8H^{10}O^2$, c'est-à-dire 36 degrés, et celui de l'alcool butylique, $C^8H^{10}O^2$, c'est-à-dire 110 degrés, on observe

une différence de 74 degrés environ. La densité du premier corps est voisine de 0,7; celle du second, voisine de 0,8. Enfin, la chaleur de combustion de l'éther étant égale à 9030 calories, celle de l'alcool butylique paraît être, d'après un calcul très-probable, égale à 8560 calories.

Les mêmes relations existent entre les propriétés des divers éthers mixtes et ceux des alcools isomériques.

Ainsi donc, dans la plupart des cas, on peut dire que le composé unitaire est plus dense et moins volatil que tout composé secondaire de même formule. Or, ces diverses relations répondent en général, en Chimie minérale, aux quantités de chaleur inégales produites lors de la combinaison. Il est probable qu'il en est de même en Chimie organique.

Si cette hypothèse venait à être rangée définitivement, et par des expériences directes, au nombre des vérités démontrées, les épreuves que nous avons indiquées précédemment comme propres à distinguer les composés unitaires et les composés secondaires deviendraient inutiles; car il suffirait de mesurer les quantités de chaleur produites dans une combinaison, pour annoncer à l'avance la constitution du composé résultant.

DIX-SEPTIÈME LEÇON.

(29 Avril 1864.)

Généralités sur la condensation des carbures d'hydrogène.

SOMMAIRE. — La fixation du carbone s'effectue par trois méthodes. — Condensation directe. — Condensation simultanée. — Addition. — Nécessité des épreuves critiques.

Condensation directe. — Réunion de plusieurs molécules en une seule. — Le formène est le seul carbure dont la condensation puisse fournir tous les autres. — Trois cas. — L'hydrogène est multiple comme le carbone : polymérie; — l'hydrogène est en excès; — une partie de l'hydrogène est éliminé.

Théorie générale de la condensation des carbures d'hydrogène. — Propriétés du formène; — de l'hydrure d'éthylène; — de l'éthylène et de l'acétylène.

Les carbures de la série forménique ne peuvent fournir de polymères. — La formation des polymères est due aux mêmes affinités qui déterminent les combinaisons entre les carbures et les autres corps.

Trois procédés pour opérer la condensation directe : 1° action de la chaleur; — 2° combinaison chimique simultanée; — 3° état naissant. — Les effets de ces trois procédés peuvent tous s'expliquer par l'action de la chaleur. — Paradoxe relatif aux combinaisons décomposées par la chaleur produite dans leur formation même. — La condensation donne lieu à un dégagement de chaleur.

Messieurs,

Nous commencerons aujourd'hui l'exposition des méthodes à l'aide desquelles on peut fixer le carbone sur les matières organiques. Dans cette étude, nous nous attacherons spécialement aux carbures d'hydrogène, parce que les réactions des carbures sont généralement plus simples, ces corps n'étant composés que de deux éléments.

Le premier des problèmes qui nous occuperont est celui-ci : Étant donné un carbure d'hydrogène, le transformer en un autre carbure plus condensé, c'est-à-dire

de leurs formes cristallines et du cycle de leurs métamorphoses. Je vous rappellerai en passant que les composés chlorés ne présentent souvent rien de décisif, ainsi que nous l'avons établi par l'étude des éthers de la formule $C^8H^8O^4$; cette insuffisance résulte de ce que le chlore peut remplacer en général l'hydrogène dans les molécules organiques, soit simples, soit complexes, sans modifier autrement leur constitution secondaire ou unitaire.

Voilà ce qui arrive dans les réactions d'une substance unitaire.

Si, au contraire, le corps soumis à notre examen est secondaire, il est évident qu'il se comportera différemment : non-seulement on n'obtiendra pas par son moyen toute la série des corps où le carbone est également condensé; mais encore les réactions du composé secondaire produiront le plus souvent deux dérivés simultanés, appartenant à des séries inférieures, et tels, que la somme des équivalents de leur carbone soit égale au nombre des équivalents de carbone qui constitue le corps primitif.

Il est bien entendu d'ailleurs que tout ceci s'applique au système général des réactions des corps, et sauf les réserves relatives à certaines circonstances rares où une substance secondaire peut donner naissance à un dérivé de l'ordre unitaire et d'une condensation comparable à la sienne, par suite de l'union plus intime de ses composants.

Trois circonstances de cette nature méritent d'être particulièrement signalées, savoir :

1° Le passage par une suite de transformations qui aboutissent à un composé unitaire d'une stabilité exceptionnelle;

2° L'action de certains réactifs très-énergiques, et

particulièrement des corps réducteurs, exerçant leur influence à la fois sur les deux composants de la substance secondaire;

3° Enfin la formation d'une combinaison cyanhydrique, laquelle rentre à certains égards dans la condition précédente.

Donnons quelques exemples pour mettre en lumière ces trois circonstances intéressantes :

1° Le passage à travers une suite de transformations.

Ainsi, le chlorure d'éthylène perchloré (1), C^4Cl^6, composé unitaire qui renferme 4 équivalents de carbone, s'obtient par l'action du chlore poussée à l'extrême sur certains éthers méthyliques, au même titre que par l'action du chlore sur les éthers éthyliques. Tel est notamment le résultat de l'action du chlore sur le méthylal, composé préparé par l'oxydation de l'alcool méthylique et qui peut être regardé comme une combinaison d'alcool et d'aldéhyde méthyliques. La production du chlorure d'éthylène perchloré résulte de son extrême stabilité, qui en détermine la formation, et par suite la fusion complète des deux molécules carbonées plus simples contenues dans le composé secondaire.

Des phénomènes du même ordre s'observent également lorsque les corps ont été transformés sous l'influence d'une température élevée.

2° L'action de certains réactifs très-énergiques.

Une action de ce genre exercée sur un composé secondaire peut déterminer la fusion complète des deux molécules carbonées, c'est-à-dire leur transformation en un composé nouveau et unitaire, qui demeure combiné avec le réactif mis en œuvre. Le potassium et le sodium sont

(1) *Syn.*, sesquichlorure de carbone.

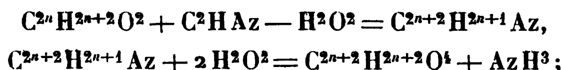
particulièrement aptes à provoquer de semblables effets.

Ainsi, d'après M. Löwig, l'éther oxalique, traité par l'amalgame de potassium, donne naissance à des acides particuliers et unitaires, où le carbone est plus condensé que dans l'alcool et dans l'acide oxalique. J'ai observé quelques effets analogues avec l'éther formique.

3° La formation d'un composé cyanique. C'est dans cet ordre le cas de condensation qui a été le plus étudié.

Les corps formés par la combinaison de l'acide cyanhydrique, libre ou naissant, avec une substance organique, et spécialement avec un alcool ou un aldéhyde, sont en général propres à engendrer des composés unitaires. Il suffit en effet de chasser l'azote sous forme d'ammoniaque, ce qui s'effectue par l'influence, soit des acides, soit des alcalis concentrés, pour obtenir un corps nouveau, exempt d'azote et qui renferme les éléments de l'acide formique réunis avec ceux du composé primitif. Ce corps nouveau est le plus souvent unitaire.

Ainsi, par exemple, un alcool, en se combinant avec l'acide cyanhydrique, forme un éther, et cet éther, traité par la potasse, produit de l'ammoniaque et un acide particulier, formé par la réunion complète du carbone de l'alcool et de celui de l'acide cyanhydrique, ou plutôt de l'acide formique. Voici les formules types de ces réactions :



$$C^{2n}H^{2n+2}O^2 + C^2HAz - H^2O^2 = C^{2n+2}H^{2n+1}Az,$$
$$C^{2n+2}H^{2n+1}Az + 2H^2O^2 = C^{2n+2}H^{2n+2}O^4 + AzH^3;$$

c'est-à-dire



$$\text{Alcool} + C^2H^2O^4 - H^2O^2 = \text{Acide nouveau.}$$

Pour compléter l'étude comparée de la formation des composés secondaires et des composés unitaires, il ne

nous reste plus qu'à chercher jusqu'à quel point la connaissance des conditions dans lesquelles un corps a pris naissance peut éclairer sa constitution. En effet, l'examen des conditions dans lesquelles s'opère la réunion de deux substances, et la discussion des effets produits par cette réunion fournissent des indices très-dignes d'intérêt sur l'unité ou la complexité du composé résultant. Les phénomènes calorifiques méritent surtout notre attention.

En général, quand la combinaison de deux principes organiques s'opère à une température inférieure à 200 degrés, le composé produit est secondaire. Au contraire, si la température à laquelle s'effectue la combinaison est plus élevée que 300 ou 400 degrés, le composé produit est très-souvent unitaire. Il en est ainsi, par exemple, dans la formation des carbures pyrogénés et des acétones. Cette relation entre le caractère de la combinaison et la température à laquelle elle a été produite suffit pour montrer combien est capital le rôle de la chaleur dans la formation des combinaisons unitaires.

On peut invoquer à l'appui de cette opinion l'influence déterminante que certains réactifs énergiques, les métaux en particulier, jouent parfois dans la transformation d'un composé secondaire en composé unitaire, et dans la réunion complète de deux corps distincts en un seul composé également unitaire. En effet, les résultats que je viens de rappeler paraissent liés avec l'aptitude de ces métaux à s'unir à l'oxygène, et avec le dégagement de chaleur énorme qui tend à résulter de leur oxydation.

Tout porte à admettre que la différence qui sépare les deux ordres de composés dépend des quantités de chaleur dégagées par le fait de la combinaison. Étant donnés deux corps, s'ils se réunissent en dégageant peu

ainsi que tous les corps qui en renferment un nombre moindre, et cela en passant par tous les degrés de condensation compris entre le corps obtenu par synthèse et chacun de ses générateurs. Nous reconnaîtrons par les mêmes épreuves si, au contraire, le corps obtenu engendre seulement des séries de dérivés contenant une quantité de carbone moindre que celle qu'il possède et égale au plus à celle des générateurs. Il y a là une discussion nécessaire dans tous les cas pour établir le caractère véritable des résultats; nous avons d'ailleurs exposé les principes de critique par lesquels cette discussion peut être dirigée.

Commençons par étudier la méthode de condensation directe appliquée aux carbures d'hydrogène. Nous examinerons d'abord les principes de cette méthode, puis les procédés de réalisation; enfin nous appliquerons la méthode aux carbures que nous avons obtenus précédemment au moyen des éléments. Nous étendrons ainsi le cercle de la synthèse jusqu'à des séries plus compliquées, susceptibles de conduire à leur tour à de nouvelles séries, dont la condensation s'élève sans cesse et méthodiquement.

Je pourrais vous exposer immédiatement les résultats particuliers des expériences synthétiques; mais je préfère remonter jusqu'aux notions générales sur lesquelles reposent ces résultats, afin d'établir que ce ne sont pas là des faits individuels et isolés, mais qu'ils sont la conséquence de principes généraux, susceptibles d'une extension pour ainsi dire indéfinie. Ainsi procède la science : le plus difficile est de tracer les premières directions, de poser les problèmes, de démontrer les solutions et les principes généraux sur lesquels elles reposent. Il est ensuite facile de pousser plus loin; car, à mesure que l'esprit se familiarise avec un résultat déjà connu, il trouve

pour y parvenir des voies plus élégantes et souvent plus directes que celles par lesquelles ce résultat a été d'abord acquis à la science.

En général, la condensation d'un carbure d'hydrogène se produit par la réunion de deux, trois, quatre, ou d'un plus grand nombre de molécules ajoutées à elles-mêmes; dans les corps obtenus, le nombre des équivalents du carbone est un multiple du nombre correspondant au corps générateur.

Ainsi, en condensant deux molécules d'amylène, $C^{10}H^{10}$, en une seule, on obtiendra le diamylène, $C^{20}H^{20}$; en en condensant trois, on obtiendra le triamylène, $C^{30}H^{30}$; en en condensant quatre, le tétramylène, $C^{40}H^{40}$; en condensant un plus grand nombre de molécules d'amylène, on obtiendrait encore d'autres corps analogues, car la série ne se borne pas là. Dans tous ces corps, l'exposant du carbone est un multiple de l'exposant du même élément dans l'amylène. Mais on n'obtient pas les carbures qui renferment un nombre d'équivalents de carbone intermédiaire.

On prépare de la même manière, avec le térébenthène, $C^{20}H^{16}$, carbure principal de l'essence de térébenthine, le ditérébène, $C^{40}H^{32}$, et d'autres carbures plus condensés, mais dont la formule renferme un nombre d'équivalents de carbone toujours multiple de 20.

De ce qui précède, il résulte que le seul carbure dont les condensations successives puissent engendrer tous les autres carbures est le formène, C^2H^4; puisqu'il est le seul qui renferme 2 équivalents de carbone et qui puisse donner des composés renfermant 2, 4, 6, etc., équivalents de carbone; en un mot tous les degrés de la condensation.

La relation entre les carbures obtenus et leurs générateurs, dans les cas qui viennent d'être cités, c'est-à-dire

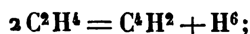
pour l'amylène et pour le térébenthène, s'étend à la fois à l'hydrogène et au carbone. Dans cette circonstance, la formule des nouveaux principes est un multiple de celle du principe primitif : 1 litre de vapeur du carbure condensé renferme intégralement les éléments de 2, 3, 4, etc., litres de vapeur du carbure originaire. Cette relation, qui peut s'étendre non-seulement aux carbures, mais aussi aux aldéhydes, aux acides, aux amides, etc., constitue la *polymérie*.

La polymérie représente un cas particulier dans l'étude de la condensation des composés organiques, des carbures en particulier. En effet, si le carbone du corps condensé est nécessairement multiple de celui du générateur, il n'en est pas toujours ainsi de l'hydrogène : ce dernier peut être plus grand ou plus petit que le multiple correspondant du carbone.

Le cas où la quantité d'hydrogène devient plus grande est exceptionnel; cependant avec l'amylène, $C^{10}H^{10}$, et par suite de certains partages, on peut obtenir l'hydrure de diamylène, $C^{20}H^{22}$, qui contient un peu plus de deux fois la quantité d'hydrogène renfermée dans le carbure générateur.

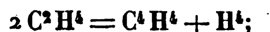
Au contraire, le cas le plus général est celui dans lequel la quantité d'hydrogène est moins grande dans le carbure condensé que dans son générateur.

Ainsi, en transformant le formène, C^2H^4, en acétylène, C^4H^2, il y a perte des trois quarts de l'hydrogène :



$$2\,C^2H^4 = C^4H^2 + H^6;$$

lorsqu'on le change en éthylène, la perte est de moitié :



$$2\,C^2H^4 = C^4H^4 + H^4;$$

dans la formation de la benzine, elle s'élève aux trois

quarts :



$$6\,C^2H^4 = C^{12}H^6 + H^{18};$$

aux quatre cinquièmes, dans celle de la naphtaline :



$$10\,C^2H^4 = C^{20}H^8 + H^{32}.$$

Les trois cas possibles se rencontrent donc : augmentation, persistance ou diminution de la quantité d'hydrogène, par rapport aux multiples de la quantité de cet élément dans le corps primitif.

Montrons comment ces phénomènes de condensation peuvent être prévus et interprétés dans les théories générales de la Chimie organique.

Il est évident que la formation d'un carbure condensé est un phénomène de combinaison entre plusieurs équivalents du carbure générateur; or je dis qu'une telle combinaison résulte des mêmes affinités qui déterminent la formation des autres combinaisons entre les carbures d'hydrogène et les divers corps simples ou composés.

Soit, par exemple, le formène, C^2H^4, le plus simple des carbures d'hydrogène et le générateur de tous les autres. Ce corps renferme 2 équivalents de carbone, unis à 4 équivalents d'hydrogène, et l'expérience prouve que le carbone ne peut point s'unir avec une proportion supérieure d'hydrogène, ou d'un corps capable de se substituer directement à l'hydrogène, tel que le chlore, le brome, etc. Mais l'hydrogène peut être remplacé dans le formène par divers autres corps, qui se substituent à l'hydrogène à volumes égaux.

Ainsi 1, 2, 3, 4 équivalents de chlore, c'est-à-dire 2, 4, 6, 8 volumes de ce gaz, peuvent remplacer dans le formène 1, 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène, c'est-à-dire 2, 4, 6, 8 volumes.

Ainsi 1 équivalent d'acide chlorhydrique, HCl, c'est-

à-dire 4 volumes, peut remplacer dans le formène 4 volumes d'hydrogène, H^2, c'est-à-dire 2 équivalents, d'où résulte l'éther méthylchlorhydrique :



$$C^2H^4 + HCl - H^2 = C^2H^3Cl.$$

Ainsi 1 double équivalent d'eau, H^2O^2, c'est-à-dire 4 volumes, peut remplacer dans le formène 4 volumes d'hydrogène, H^2, d'où résulte l'alcool méthylique :



$$C^2H^4 + H^2O^2 - H^2 = C^2H^4O^2.$$

Ainsi encore 1 équivalent d'ammoniaque, AzH^3, c'est-à-dire 4 volumes, peut remplacer dans le formène 4 volumes d'hydrogène, H^2, d'où résulte la méthylammine :



$$C^2H^4 + AzH^3 - H^2 = C^2H^5Az.$$

On voit que la production des dérivés forméniques est assujettie à une condition très-simple : cette production n'a jamais lieu sans une perte d'hydrogène telle, que le volume de ce gaz soit au moins équivalent au volume du corps qui le remplace.

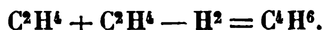
Dans les exemples cités, l'équivalence est complète entre l'hydrogène et le corps qui en prend la place dans le formène.

Mais ce cas n'est pas le seul qui puisse se présenter : il est telle autre circonstance où l'hydrogène peut être remplacé dans le formène par un volume gazeux inférieur au sien. Le composé qui prend ainsi naissance doit être regardé comme incomplet, c'est-à-dire susceptible d'éprouver certaines combinaisons, certaines additions qui rétablissent la relation équivalente entre le volume de l'hydrogène éliminé et le volume gazeux des corps qui en ont pris la place.

Ces principes généraux s'appliquent à la combinaison

du formène avec les carbures d'hydrogène, et plus généralement à la combinaison des carbures d'hydrogène les uns avec les autres. Commençons par le formène.

On peut, par voie directe et par voie indirecte, comme nous le prouverons, combiner un équivalent de formène avec un autre équivalent de formène; mais cette combinaison n'a pas lieu par addition pure et simple : une portion de l'hydrogène se trouve toujours éliminée. Par exemple, un équivalent de formène, C^2H^4, c'est-à-dire 4 volumes, peut prendre la place de 4 volumes d'hydrogène dans un autre équivalent de formène : d'où résulte un carbure deux fois aussi condensé, et formé par la réunion de 2 équivalents de formène. Il porte le nom d'hydrure d'éthylène, C^4H^6 :



$$C^2H^4 + C^2H^4 - H^2 = C^4H^6.$$

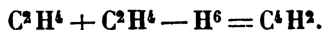
Mais il peut arriver aussi que, dans l'acte de la combinaison entre 2 équivalents forméniques, le volume d'hydrogène éliminé soit double ou triple du volume du formène fixé.

Je dis double : c'est le cas de l'éthylène, C^4H^4, obtenu par la condensation du formène naissant :



$$C^2H^4 + C^2H^4 - H^4 = C^4H^4.$$

Je dis triple : c'est le cas de l'acétylène, C^4H^2, obtenu par la condensation directe du formène libre :

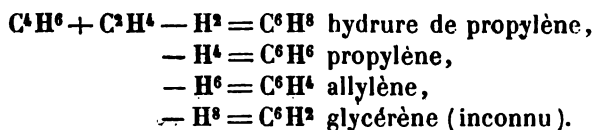


$$C^2H^4 + C^2H^4 - H^6 = C^4H^2.$$

On ne saurait aller plus loin sans arriver au carbone. Trois carbures condensés peuvent donc résulter de la combinaison réciproque de 2 équivalents de formène; mais ces trois carbures ne doivent pas avoir les mêmes propriétés.

Développons en effet leurs propriétés, telles qu'elles résultent de la théorie précédente, et en commençant par l'hydrure d'éthylène.

Lors de la formation de ce gaz, l'hydrogène du formène a été remplacé par un volume égal d'un autre gaz : la molécule est demeurée complète. Elle ne doit donc pas avoir acquis la propriété de s'unir, par voie d'addition pure et simple, à l'hydrogène ou au chlore, puisque le formène ne possède pas une telle propriété. Au contraire, on doit pouvoir combiner le nouveau composé avec d'autres corps, pourvu qu'on élimine un volume d'hydrogène au moins égal à celui du corps additionnel. C'est, en effet, ce que l'expérience confirme : sous ce double point de vue l'hydrure d'éthylène reproduit les propriétés essentielles du formène avec la fidélité la plus remarquable. Il engendre, suivant les mêmes équations, des dérivés chlorés, des éthers chlorhydriques, des alcools, des alcalis, etc. Enfin on peut l'unir de nouveau, par voie indirecte, avec les carbures d'hydrogène, suivant la même loi que le formène. Dans le cas où il se combine ainsi avec le formène lui-même, pour envisager la circonstance la plus simple, l'hydrure d'éthylène doit donner naissance à 4 carbures, renfermant chacun 6 équivalents de carbone, mais dans lesquels un volume de formène déplace son propre volume d'hydrogène, ou bien un volume double, triple, quadruple d'hydrogène :



$C^4H^6 + C^2H^4 - H^2 = C^6H^8$ hydrure de propylène,
$- H^4 = C^6H^6$ propylène,
$- H^6 = C^6H^4$ allylène,
$- H^8 = C^6H^2$ glycérène (inconnu).

Le premier de ces carbures reproduira encore les réactions du formène et celles de l'hydrure d'éthylène ; le

second reproduira celles de l'éthylène, le troisième celles de l'acétylène, etc. Si l'on remonte jusqu'à leur première origine, tous ces carbures ne sont autre chose que du formène tricondensé.

Telles sont les propriétés de l'hydrure d'éthylène.

L'éthylène a des propriétés chimiques fort différentes. Lors de sa production au moyen du formène, le volume de l'hydrogène éliminé est double de celui du formène qui remplace cet hydrogène : l'éthylène est donc un composé incomplet. En effet, il possède la propriété de fixer l'hydrogène éliminé en proportion excédante et de reproduire l'hydrure d'éthylène :



$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6;$$

nous avons développé cette métamorphose.

Mais un carbure, au même titre qu'il fixe de l'hydrogène, peut aussi se combiner par voie d'addition avec le même volume de divers autres éléments, tels que le chlore, le brome, l'iode, etc. C'est à ce titre que l'éthylène peut fixer 2 équivalents (4 volumes) de chlore, de brome ou d'iode,



$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2,$$

en formant un chlorure, un bromure, etc.

Au même titre encore, il peut se combiner par addition, non plus avec un corps simple, mais avec un corps composé équivalent par sa condensation. C'est ainsi qu'il s'unit avec 1 équivalent (4 volumes) d'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique :



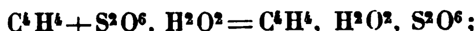
$$C^4H^4 + HCl = C^4H^5Cl.$$

Il se combine, en vertu de la même propriété générale, avec 4 volumes d'eau :



$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2;$$

avec 4 volumes d'acide sulfurique hydraté :



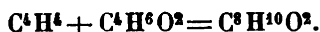
$$C^4H^4 + S^2O^6, H^2O^2 = C^4H^4, H^2O^2, S^2O^6;$$

avec 4 volumes d'ammoniaque :



$$C^4H^4 + AzH^3 = C^4H^7Az;$$

avec 4 volumes d'alcool :



$$C^4H^4 + C^4H^6O^2 = C^8H^{10}O^2.$$

Enfin il peut s'unir au même titre, et toujours par voie d'addition, avec les autres carbures d'hydrogène.

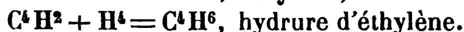
Ces combinaisons obtenues par addition ne sont pas les seules que l'éthylène puisse former. Il est évident qu'il donnera également naissance à d'autres séries, engendrées suivant les mêmes lois que les dérivés forméniques, c'est-à-dire telles, que le composé nouveau se produira avec une élimination d'un volume d'hydrogène égal au volume du corps entré en combinaison avec l'éthylène ou double de celui-là, etc.

Les mêmes raisonnements s'appliquent à l'acétylène, c'est-à-dire au troisième carbure qui répond au formène bicondensé. C'est là encore une molécule incomplète, et même à un degré plus avancé que l'éthylène, puisque l'hydrogène éliminé dans l'acte de la formation de l'acétylène occupe un volume triple de celui du formène qui l'a remplacé.

L'acétylène doit donc fixer et fixe en effet, comme nous l'avons prouvé, 2 et 4 équivalents d'hydrogène. Il reproduit ainsi l'éthylène d'abord, puis l'hydrure d'éthylène :



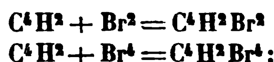
$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4, \text{ éthylène},$$



$$C^4H^2 + H^4 = C^4H^6, \text{ hydrure d'éthylène}.$$

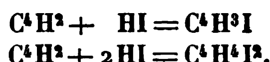
Au même titre, il peut fixer et il fixe en effet 2 et 4 équi-

valents de brome :



$$C^4H^2 + Br^2 = C^4H^2Br^2$$
$$C^4H^2 + Br^4 = C^4H^2Br^4;$$

1 et 2 équivalents d'hydracide :



$$C^4H^2 + HI = C^4H^3I$$
$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^4I^2.$$

Au même titre enfin, il pourra s'unir par voie d'addition avec les autres carbures d'hydrogène, etc.

Il est facile de comprendre dès lors comment, en appliquant les mêmes idées à l'hydrure d'éthylène, à l'éthylène et à l'acétylène, c'est-à-dire aux carbures qui dérivent du formène bicondensé, on engendrera les carbures à 6 équivalents de carbone, dérivés du formène tricondensé; les carbures à 8 équivalents de carbone, dérivés du formène quadricondensé, etc., etc.

Telle est la théorie générale de la condensation des carbures d'hydrogène. Vous voyez comment le formène peut être envisagé comme le générateur de tous les autres carbures; c'est ce que nous justifierons par les expériences que nous nous proposons de développer devant vous.

Mais avant d'aborder les méthodes propres à réaliser ces condensations, signalons encore certaines conséquences remarquables de cette théorie.

Une première conséquence est relative à la série des carbures de la forme $C^{2n}H^{2n+2}$, c'est-à-dire des carbures analogues au formène; ces carbures ne peuvent être condensés que d'une seule manière, je veux dire avec perte d'hydrogène. Chacun de ces carbures représente, en effet, d'après les développements qui précèdent, le terme de l'hydrogénation la plus avancée dans la série de ceux qui contiennent la même quantité de carbone : aucun d'eux

n'est susceptible d'entrer intégralement en combinaison avec l'hydrogène, le chlore, l'eau, les hydracides, etc.

Cette classe de carbures ne peut donc fournir des polymères. La nécessité d'éliminer de l'hydrogène pour leur faire contracter de nouvelles combinaisons est sans doute la cause pour laquelle ils sont plus stables, plus difficiles à condenser directement que les autres carbures d'hydrogène.

Au contraire, les carbures des autres séries peuvent en général s'ajouter directement aux autres corps simples ou composés, par exemple à l'hydrogène, au brome, au chlore, à l'acide chlorhydrique, aux éléments de l'eau, à l'acide sulfurique, à l'ammoniaque, à l'alcool, etc.

C'est en vertu de cette faculté de s'unir avec les autres corps, que tout carbure d'hydrogène, autre que les carbures forméniques, peut se combiner par voie d'addition avec 1 équivalent d'un carbure d'hydrogène, et spécialement avec 1 équivalent d'un carbure identique à lui-même. Ainsi, par exemple, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, se combinera avec une molécule d'hydrure d'amylène $C^{10}H^{12}$, et produira l'hydrure de diamylène, $C^{20}H^{22}$. Au même titre, il se combinera avec une seconde molécule d'amylène, $C^{10}H^{10}$, et produira un polymère, le diamylène, $C^{20}H^{20}$. En d'autres termes, la formation des polymères est due aux mêmes affinités qui déterminent la formation directe des combinaisons entre les carbures d'hydrogène et les autres corps, soit simples, soit composés.

Nous allons maintenant étudier les méthodes par lesquelles on réalise la condensation des composés organiques. Ces méthodes sont au nombre de trois, savoir : l'action directe de la chaleur, l'influence d'une combinaison simultanée, enfin l'influence de l'état naissant. Entrons dans quelques développements :

1° La première méthode consiste à faire agir directement la chaleur sur le corps que l'on veut condenser.

Ainsi l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, enfermée dans un tube scellé et chauffée pendant quelques heures à 250 degrés, se modifie sans changer de composition. Le tube que je vous montre et qui a subi un pareil traitement renferme maintenant plusieurs carbures polymériques, tels que le ditérébenthène, $C^{40}H^{32}$, et probablement le tritérébenthène, $C^{60}H^{48}$. Ces deux carbures ont des points d'ébullition plus élevés que celui du carbure primitif; pour le dernier, ce point est supérieur à celui du mercure.

Ces faits peuvent être expliqués facilement. Vous savez, en effet, que la chaleur provoque les combinaisons chimiques : or c'est précisément ce qui a lieu ici. On réunit à l'aide de la chaleur deux molécules de térébenthène, c'est-à-dire qu'au lieu de combiner le térébenthène avec un autre corps, on le combine avec lui-même. Dans l'exemple cité, la condensation est égale pour le carbone et l'hydrogène : les corps obtenus sont des polymères du corps primitif. Mais dans d'autres cas, et ces cas sont très-nombreux, l'action de la chaleur condense les carbures, avec perte d'hydrogène : telle est l'action en vertu de laquelle la chaleur transforme le gaz des marais en acétylène.

2° La seconde méthode de condensation donne lieu à ce phénomène avec le concours d'une combinaison chimique produite simultanément. Elle consiste à mettre en jeu certains agents capables de se combiner aux carbures, en produisant une élévation de température plus ou moins considérable. En même temps que cet effet se manifeste, on observe la condensation d'une partie plus ou moins considérable du carbure d'hydrogène.

Soit l'amylène, carbure bouillant à 35 degrés; traitons ce corps par l'acide sulfurique concentré, nous obtenons une condensation de ce genre. Pour faire l'expérience, on place l'amylène dans un ballon et on y ajoute lentement l'acide. Les deux liquides se mélangent d'abord parfaitement, avec un vif dégagement de chaleur et une ébullition du liquide; puis le mélange se sépare en deux couches. La couche inférieure contient l'acide sulfurique et une quantité de matière organique qui devient fort petite au bout d'un certain temps. La couche supérieure, dont l'épaisseur s'accroit continuellement pendant le même temps, est formée surtout par le diamylène.

Lorsqu'on traite de la même manière le térébenthène, $C^{20}H^{16}$, la réaction est également des plus vives; la température s'élève et le liquide entre en ébullition, ce qui atteste un dégagement de chaleur d'autant plus considérable, que le point d'ébullition du liquide primitif (160 degrés) est plus élevé. Le résultat définitif, comme l'a observé M. Deville, est tel, que l'on obtient une grande quantité de ditérébène, $C^{40}H^{32}$. J'ai également reconnu la formation simultanée de carbures polymériques d'un ordre plus élevé.

A côté des corps qui provoquent ainsi la condensation avec combinaison préalable, il en est d'autres qui la provoquent par simple contact: comme la théorie de ces derniers phénomènes est plus délicate, je préfère la renvoyer à la prochaine séance.

3° La troisième méthode fait intervenir l'état naissant. On dégage le composé de quelque combinaison dans laquelle il était engagé, et, sous l'influence de ce changement d'état, il peut éprouver une condensation.

Ainsi, nous avons vu précédemment qu'en dissolvant le propylène dans l'acide sulfurique monohydraté, on

obtient l'acide propylsulfurique C^6H^6, HO, S^2O^6. Dans cet acide, le propylène n'est pas condensé, puisqu'il nous a servi à préparer l'alcool propylique, $C^6H^8O^2$. Mais si, au lieu de traiter l'acide propylsulfurique par l'eau immédiatement, et en évitant toute élévation de température, on le conserve pendant plusieurs mois avant de le décomposer; ou bien si, au moment de la décomposition, on ajoute l'eau brusquement et sans éviter la production de chaleur qui résulte de cette dilution, on voit, au bout de quelques instants, se séparer un liquide huileux. Ce n'est autre chose qu'un mélange de carbures plus condensés, bouillant entre 250 et 300 degrés; circonstance qui conduit à penser qu'ils contiennent 24 à 30 équivalents de carbone. Ces corps ont été produits sous l'influence de l'état naissant, et au moment où la combinaison du propylène avec l'acide sulfurique a été détruite.

Citons un autre exemple de condensation analogue, emprunté aux expériences de M. Balard sur l'alcool amylique. Lorsque l'on fait agir sur les alcools, soit l'acide sulfurique, soit le chlorure de zinc, il y a d'abord combinaison : mais si on élève la température, le composé se détruit avec élimination d'eau. En même temps se produisent, non-seulement l'amylène, dont la condensation répond à celle de l'alcool amylique,



$$C^{10}H^{12}O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10},$$

mais aussi divers polymères de ce corps, obtenus sous l'influence de l'état naissant, tels que

le diamylène . . . . $C^{20}H^{20}$
le triamylène . . . . $C^{30}H^{30}$
le tétramylène . . . . $C^{40}H^{40}$
etc.

Ces carbures vont en croissant, non-seulement sous le rapport de leurs formules et de leurs densités de vapeur, mais aussi de leurs densités à l'état liquide, et de leurs points d'ébullition. En effet, l'amylène bout à 35 degrés, le diamylène bout à 160 degrés, le triamylène vers 250 degrés et le tétramylène vers 320 degrés.

En résumé, trois conditions principales réalisent la condensation des carbures d'hydrogène, savoir : la chaleur, la combinaison chimique, l'état naissant. Je vais essayer de vous montrer que ces trois conditions se réduisent probablement à une seule : en effet, dans les deux derniers cas, comme dans le premier, la chaleur, ou plus généralement les mouvements moléculaires dont elle est l'expression, me paraît être le véritable agent des condensations opérées.

Commençons par expliquer ce qui se passe dans les condensations provoquées par la combinaison chimique. La chaleur dégagée dans les réactions que nous avons signalées est considérable, comme l'expérience nous l'a prouvé : en effet, elle a suffi pour faire entrer en ébullition l'amylène et même le térébenthène. La chaleur ainsi produite est même beaucoup plus considérable qu'on ne le croirait au premier abord, en se bornant à mesurer celle qui se manifeste au thermomètre. En effet, la chaleur développée, avant de se transmettre à la masse du liquide tout entier et d'en élever la température, se porte d'abord sur les molécules réagissantes, ensuite sur les molécules voisines : ces molécules éprouvent ainsi son influence à un degré beaucoup plus intense que celui que le thermomètre permettrait de soupçonner. On conçoit que cette chaleur, ou plutôt, comme je l'ai déjà dit, les mouvements moléculaires susceptibles de se traduire par un dégagement de chaleur, soit capable de

modifier les molécules qui ne sont pas encore combinées et de les changer en carbures plus condensés. La chaleur peut également agir sur le composé déjà produit entre l'acide et le carbure, et en déterminer la destruction, avec formation d'un carbure nouveau et condensé. C'est précisément ce qui semble avoir lieu, soit dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'amylène, que nous avons vu se séparer peu à peu, après une première dissolution; soit et surtout dans l'action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine. Dans ce dernier cas, aucune portion de carbure, pour ainsi dire, ne paraît demeurer définitivement unie à l'acide sulfurique.

Ce fait réclame une explication. En effet, nous énonçons ici une sorte de paradoxe : la décomposition d'un composé sous l'influence de la chaleur, ou plus généralement du travail produit dans sa formation même. Il paraît évident que, *à priori*, la chaleur produite par le fait d'une combinaison ne peut jamais être assez considérable pour décomposer complétement le corps formé, et pour reproduire en totalité les substances primitives. En effet, on tournerait alors dans un cercle vicieux; ce serait la réalisation du mouvement perpétuel. Si l'état final du système était le même que l'état initial, les éléments s'étant régénérés en totalité, après avoir produit une combinaison et un dégagement de chaleur, il en résulterait une production de chaleur sans travail effectif. Les éléments ainsi séparés par la chaleur pourraient être combinés de nouveau, avec production d'une quantité de chaleur capable de les séparer encore, et toujours ainsi : ce qui est en contradiction avec les lois de la mécanique. Mais tel n'est pas le cas de la réaction dont nous nous occupons en ce moment. L'état final du système n'est pas identique à son état initial :

au début on a mis en contact un acide et un carbure non modifié, tandis qu'à la fin on retrouve le même acide et un carbure condensé. C'est précisément cette condensation, cette combinaison de deux ou plusieurs molécules du carbure primitif les unes avec les autres, qui rend possible le dégagement de chaleur.

Dans la troisième méthode, celle qui fait intervenir l'état naissant, la condensation peut être également expliquée par l'action de la chaleur ou des mouvements moléculaires dont elle est l'expression. En effet, au moment où le carbure prend naissance, il se produit certaines combinaisons ou décompositions qui donnent lieu à des dégagements de chaleur. Par exemple, lorsque l'on fait agir l'eau sur l'acide propylsulfurique, il y a un dégagement de chaleur facile à constater : de là la transformation.

Terminons en comparant les propriétés physiques des corps condensés avec celles des corps générateurs. Nous en tirerons de nouveaux arguments à l'appui de nos explications. En effet, on a vu que la densité d'un carbure s'accroît et que son point d'ébullition s'élève par le fait de sa condensation. Or, ce double phénomène paraît impliquer le plus souvent la nécessité d'un dégagement de chaleur; résultat tout à fait conforme au rôle que nous venons d'attribuer à la chaleur dans les condensations.

Il est une conséquence de ce dégagement de chaleur qui mérite d'être spécialement signalée : c'est l'influence que ce dégagement même, produit par la transformation d'une partie du carbure, peut exercer sur la transformation d'une nouvelle portion. En effet, s'il est certain qu'une chaleur empruntée à quelque source extérieure intervient en général pour déterminer la condensation des carbures d'hydrogène, cette condensation, une

fois commencée sur une portion du corps, devient à son tour et par elle-même une source intérieure de chaleur, capable d'accroître les effets de la source extérieure, et de déterminer la condensation d'une portion plus considérable du carbure primitif. La chaleur ainsi produite peut même être suffisante pour entretenir et pousser jusqu'au bout la métamorphose.



DIX-HUITIÈME LEÇON.

(3 MAI 1864.)

Condensation directe des carbures. — Actions de contact. — Transformation du gaz des marais en carbures deux fois aussi condensés.

SOMMAIRE. — De la condensation opérée au contact de certains agents. — Action du fluorure de bore sur le térébenthène. — Propagation de l'action chimique. — Corps agissant sans contracter de combinaison. — Explication générale des condensations par contact et prévision des corps qui pourront les provoquer sur une substance déterminée.

Condensations du gaz des marais. — Il s'agit d'obtenir avec ce corps les carbures qui renferment 4 équivalents de carbone.

Transformation du gaz des marais en acétylène. — Trois procédés. — 1° Chaleur directe; — 2° Étincelle électrique; — 3° Formation préalable d'un composé chloré qui ramène le carbone et l'hydrogène aux rapports voulus. — On enlève ensuite le chlore.

L'acétylène obtenu avec le gaz des marais est un composé unitaire : il peut former l'éthylène et l'hydrure d'éthylène. — Le formène produit ainsi son homologue supérieur et les principaux corps renfermant 4 équivalents de carbone.

MESSIEURS,

En exposant les procédés par lesquels on réalise la condensation des carbures d'hydrogène, il est un point que nous avons dû laisser de côté, pour ne pas rompre le cours naturel des idées : il s'agit des agents qui interviennent par leur contact.

Les actions qu'ils exercent présentent cependant beaucoup d'intérêt, soit au point de vue de la théorie, soit à celui des applications. Aussi me paraît-il nécessaire d'entrer à cet égard dans quelques développements. Voyons d'abord quels sont les faits; nous tâcherons ensuite de les expliquer.

Nous avons indiqué comment certains corps se combinent à une partie des carbures avec lesquels on les met

en contact, et déterminent en même temps la transformation d'une autre partie en des carbures condensés : l'acide sulfurique, réagissant sur l'amylène, nous a fourni des faits décisifs à cet égard. Vous vous rappelez que nous avons attribué ces condensations à la chaleur dégagée par la combinaison effectuée dans le même moment. Ce n'est pas tout : dans d'autres circonstances, par exemple avec le térébenthène et l'acide sulfurique, nous avons vu un carbure se combiner avec un acide, puis la combinaison se détruire presque aussitôt, avec formation de corps polymériques. Nous avons attribué ces effets à la même cause que précédemment, c'est-à-dire à l'influence de la chaleur dégagée lors de la première combinaison. Ces divers effets nous représentent des réactions assez nettes, et dont l'explication se rattache aux phénomènes généraux qui se manifestent dans les actions chimiques ordinaires.

Citons encore, avant d'aller plus loin, quelques faits analogues, dans lesquels une très-petite quantité d'un corps actif, en se combinant avec une portion correspondante de carbure, détermine la condensation simultanée de masses considérables de ce même carbure d'hydrogène.

J'ai observé ce phénomène en mettant en contact l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, avec une trace de fluorure de bore, BF^3. Pour faire l'expérience, on introduit, comme je le fais ici, dans une large éprouvette, sur la cuve à mercure et à l'aide d'une pipette courbe, une certaine quantité d'essence de térébenthine liquide, 40 ou 50 centimètres cubes, par exemple ; puis on y fait passer une centaine de centimètres cubes de fluorure de bore gazeux. Une réaction très-vive se produit : le fluorure est absorbé, l'essence rougit et s'épaissit ; il se dégage une

quantité considérable de chaleur; l'essence entre en ébullition; en même temps elle se transforme en carbures polymériques, volatils vers 300 degrés. Deux volumes de fluorure de bore gazeux suffisent pour transformer ainsi entièrement en carbure condensé, $C^{40}H^{32}$, un volume d'essence liquide; autrement dit, et en comparant les poids des substances réagissantes pour donner aux idées plus de netteté, une partie de fluorure de bore transforme 160 parties d'essence en carbures polymériques.

Il est évident que ce n'est pas par l'effet direct de la combinaison chimique et de la chaleur résultante que cette modification se trouve opérée ; car le poids du fluorure de bore est trop faible. Pour le prouver, il suffit d'observer que le fluorure de bore, en agissant ainsi sur l'essence de térébenthine, détermine le dégagement d'une quantité de chaleur plus grande que le même poids de carbone, en se combinant à l'oxygène pour donner de l'acide carbonique. En réalité, la quantité de chaleur dégagée par la combinaison d'une faible quantité d'essence avec le fluorure suffit pour provoquer la combinaison d'une autre partie du carbure avec lui-même: d'où résulte un nouveau dégagement de chaleur, dégagement considérable et suffisant pour continuer l'action sur une autre portion du carbure. Dans cette circonstance, comme dans tant d'autres phénomènes chimiques, l'action, une fois commencée, se propage successivement dans toute la masse à la manière d'un incendie.

Ainsi nous voyons diminuer de plus en plus la quantité du carbure qui entre en combinaison avec l'agent modificateur, au moment où la condensation de la presque totalité du même carbure s'effectue. Ces faits nous conduisent graduellement jusqu'aux cas où l'action chimique ordinaire finit par cesser de se manifester: ce

qui arrive pour certains corps capables de déterminer la condensation du carbure, sans pourtant se combiner avec aucune portion. Si, par exemple, on met de l'acide acétique, de l'acide tartrique, ou tout autre acide organique analogue, en contact avec l'essence de térébenthine, aucune combinaison proprement dite ne se manifeste; cependant l'essence, maintenue à 100 ou à 150 degrés en contact avec l'acide, se transformera peu à peu en carbures plus condensés. A 100 degrés, cent heures de contact, ou même davantage, sont nécessaires pour produire un effet bien marqué. Le chlorure de zinc agit de la même manière sur le térébenthène. L'action de ce chlorure présente même un caractère plus général que les précédentes, car elle s'exerce également, vers 150 ou 200 degrés, sur un grand nombre d'autres corps, tels que l'amylène, l'acétylène, etc., et transforme ces corps en des carbures condensés. Dans aucun cas cependant le chlorure de zinc ne paraît contracter de combinaison véritable avec les carbures dont il détermine la modification. Ce sont là des phénomènes fort intéressants, et vous avez vu comment ils se rattachent par degrés insensibles avec les condensations qui s'accompagnent d'une combinaison chimique proprement dite.

Nous allons chercher à grouper l'ensemble de ces effets sous une théorie commune, destinée à les faire prévoir à l'avance et à les rattacher aux phénomènes qui se passent dans les combinaisons ordinaires.

La combinaison chimique, réduite à son expression la plus simple, consiste dans le phénomène suivant. Deux molécules A et B sont mises en présence :



si elles sont douées d'affinité l'une pour l'autre, elles se

rapprochent, se réunissent, et il en résulte une molécule composée AB :



En même temps, les mouvements propres de translation, de vibration, de rotation, etc., qui animaient chacune des molécules simples, A et B, se transforment et donnent lieu aux nouveaux mouvements qui animent désormais la molécule composée AB. Les pertes de force vive qui ont lieu par suite de cette transformation, deviennent l'origine de certains dégagements de chaleur, d'électricité, etc. Quand la combinaison est accomplie, le composé résultant exerce sur les autres corps des actions souvent fort différentes de celles qu'exerçaient ses éléments envisagés isolément.

Or, la plupart de ces phénomènes peuvent être observés toutes les fois que deux molécules sont en présence, et alors même qu'elles n'entrent pas en combinaison. Par exemple, si l'on introduit du platine en mousse dans du gaz oxygène, le platine condense ce gaz à sa surface; de même il condense l'hydrogène, c'est-à-dire qu'il en rapproche les molécules. Chacun de ces effets est accompagné d'un certain dégagement de chaleur. Cependant le platine ne se combine ainsi ni à l'oxygène, ni à l'hydrogène.

On peut dire, d'une manière plus générale, que deux corps mis en contact et intimement mélangés, dégagent fréquemment de la chaleur, par suite des attractions réciproques qui tendent à rapprocher leurs particules, et des destructions ou plutôt des transformations de mouvement qui ont lieu par le fait de ce rapprochement. Ainsi, en imbibant une poudre avec un liquide

dans lequel elle est insoluble, on voit s'élever la température du système. Enfin l'action de chacun des deux corps mis en présence, à l'égard d'un troisième, peut se trouver changée à la suite de leur simple mélange.

Voilà des faits qui prouvent l'existence de certaines actions réciproques exercées entre deux corps mis en contact, analogues à celles qui résultent de la combinaison, et qui se développent cependant lorsque les deux corps n'entrent pas en combinaison. Sans poursuivre toutes les conséquences de cette vérité, il suffira de dire que la loi de l'action intermoléculaire, pour chacun des deux corps envisagé isolément, se trouvera nécessairement changée par la présence de l'autre corps : de là peuvent résulter certaines décompositions, et aussi certaines condensations, c'est-à-dire certaines combinaisons qui réunissent deux à deux, trois à trois, etc., les molécules d'une même substance.

C'est à des influences de ce genre qu'il est permis d'attribuer l'action modificatrice exercée sur les carbures d'hydrogène par le chlorure de zinc, par certains acides, en un mot, par les corps qui déterminent la condensation de plusieurs molécules en une seule, sans entrer pour leur propre compte en combinaison.

Non-seulement les notions qui précèdent indiquent la nature des actions de contact dues à des influences chimiques; mais encore ces notions permettent de prévoir quels seront les corps capables d'exercer de telles actions sur une substance déterminée. Ce sont d'abord les corps qui exercent une certaine action sur chacune des molécules mises en présence, ou bien encore sur le produit possible de leur combinaison, et en outre les corps analogues à ceux-là par leurs réactions.

Dans le cas des carbures d'hydrogène, les corps mo-

dificateurs seront donc ceux qui se combinent avec les carbures et les corps analogues à ceux-là par leurs propriétés chimiques. Nous avons vu, par exemple, que l'acide sulfurique concentré se combine facilement aux carbures, et qu'il les modifie en même temps. Nous pourrons prévoir dès lors que les acides faibles, analogues à l'acide sulfurique par leur fonction chimique, pourront exercer, même sans se combiner, une action semblable sur certains carbures très-altérables, tels que l'essence de térébenthine.

De même pour les sels métalliques : si nous admettons que les acides ne sont autre chose que des sels d'hydrogène, les sels des métaux, analogues à l'hydrogène, tels que le zinc, le cuivre, etc., devront se conduire de même dans certaines circonstances. Tel est le cas du chlorure de zinc, qu'il est permis de rapprocher de l'acide chlorhydrique sous tant de rapports.

MESSIEURS,

Nous avons exposé les principes généraux qui président à la condensation des carbures d'hydrogène; nous avons signalé les conditions qui la déterminent et les épreuves propres à établir la constitution des corps condensés; nous allons maintenant développer ces principes généraux par leur application à un certain nombre de cas particuliers. Nous choisirons nos exemples parmi les carbures dont la constitution a été établie par des épreuves décisives et rigoureuses, et nous tâcherons de vous présenter à la fois les méthodes d'investigation qui président à la synthèse progressive des matières organiques et les méthodes de critique qui président à la discussion des résultats obtenus : ces méthodes d'investigation et de critique sont applicables aux résultats futurs

que l'avenir réalisera, aussi bien qu'aux résultats déjà établis.

Dans notre exposition, nous partirons des corps que nous avons préparés jusqu'à présent et en particulier du formène, C^2H^4, le plus simple des carbures d'hydrogène. Quand nous aurons une fois démontré que le formène peut servir à former méthodiquement des carbures plus condensés et d'un ordre toujours plus élevé, les résultats que nous aurons obtenus sur ce composé pourront être étendus facilement aux autres carbures d'hydrogène.

Ètant donné le gaz des marais ou formène, C^2H^4, on propose d'obtenir par sa transformation la série des carbures qui renferment 4 équivalents de carbone, c'est-à-dire :

l'acétylène	C^4H^2
l'éthylène.	C^4H^4
et l'hydrure d'éthylène	C^4H^6

Nous nous élèverons ainsi d'une série dans la série supérieure et il suffira de répéter pas à pas cette marche pour construire échelon par échelon l'ensemble des composés organiques. Nous allons donc nous attacher à obtenir chacun de ces trois carbures directement au moyen du formène, et à produire chacun d'eux par des méthodes différentes.

Il s'agit d'abord de transformer le formène en acétylène, le moins hydrogéné des trois carbures; voici la formule qui exprime cette transformation :



$$2\,C^2H^4 = C^4H^2 + H^6.$$

Un litre d'acétylène renferme autant de carbone que deux litres de formène; mais il y a perte d'hydrogène.

Cette condensation du carbone dans le formène peut être produite par la chaleur, l'élimination de l'hydrogène

ayant lieu soit directement et du même coup, soit par suite de la formation préalable d'un composé chloré. De là trois procédés que j'ai découverts et réalisés, savoir : 1° l'action directe de la chaleur; 2° l'action de l'étincelle électrique; 3° la formation d'un composé chloré que l'on décompose ensuite. Développons ces procédés.

1° La chaleur est appliquée directement. Ainsi l'on peut faire passer lentement un courant de gaz des marais à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif. A sa sortie de l'appareil, nous dirigeons le gaz dans du protochlorure de cuivre ammoniacal. Dans ces conditions, le réactif précipite en rouge et atteste ainsi la formation d'une certaine quantité d'acétylène. Vous voyez que l'action devient manifeste au bout de peu d'instants, et bien que la portion de formène qui a traversé le tube soit encore très-faible.

2° On fait agir la chaleur dans des conditions plus favorables au moyen de l'étincelle électrique. La chaleur directe, en effet, de quelque manière qu'on l'applique, agit toujours pendant un certain temps, et peut dès lors donner lieu à des phénomènes consécutifs qui détruisent les corps formés d'abord. L'étincelle électrique, au contraire, n'agit que sur un point de la masse et pendant un temps très-court; les conditions dans lesquelles s'exerce son action se rapprochent donc davantage de celles qui sont les plus favorables à la production des condensations, sans complication consécutive.

Pour réaliser l'expérience, on fait passer dans un petit œuf de verre un courant très-lent de formène, pendant que des étincelles produites par une bobine de Ruhmkorff éclatent entre deux tiges métalliques placées dans ce même œuf. Le gaz sortant est chargé d'acétylène et précipite immédiatement et très-abondamment le

réactif cuivreux. Je réalise l'expérience sous vos yeux.

Arrêtons-nous un moment sur cette action produite par l'étincelle électrique.

En général, l'action chimique de l'électricité peut s'exercer de deux manières : par des étincelles, comme nous venons de le voir ici, ou par un courant électrolytique. L'étincelle agit surtout par sa température. C'est essentiellement une source de chaleur qui provoque, suivant les cas, des combinaisons ou des dissociations. Cependant son action n'est pas purement identique à celle de la chaleur : elle donne lieu en même temps à une certaine polarisation des substances qui résultent de son intervention. Cela est démontré par une expérience due à M. Perrot, et qui consiste à faire passer, dans un appareil analogue au précédent, de la vapeur d'eau : une très-petite quantité de cette vapeur est décomposée par l'étincelle en oxygène et hydrogène. Mais les deux gaz formés ne se répartissent pas également autour des deux pôles; l'un des pôles est entouré d'une atmosphère plus riche en hydrogène, et l'autre pôle, d'une atmosphère où domine l'oxygène.

Quoi qu'il en soit, la transformation du gaz des marais en acétylène peut être réalisée, non-seulement par l'étincelle électrique, mais aussi par la chaleur seule, ce qui met hors de doute le rôle de la chaleur dans cette condensation.

3° Dans ces deux procédés l'excès d'hydrogène de formène, par rapport à l'acétylène, se trouve séparé par une action directe de la chaleur et sans le concours de la chaleur; mais il est évident qu'il serait préférable de déterminer à l'avance l'élimination de l'hydrogène à l'aide d'un agent chimique :



$$C^2H^4 - H^3 = C^2H,$$

puis de provoquer par une seconde réaction la condensation de deux molécules en une seule :



$$2\,C^2H = C^4H^2.$$

Le premier effet peut être réalisé à l'aide du chlore. On fait agir cet élément sur le gaz des marais, dans des conditions convenables, et de telle façon que le chlore enlève 3 équivalents d'hydrogène et prenne la place de ces 3 équivalents. Il en résulte du formène trichloré, C^2HCl^3, vulgairement appelé chloroforme :



$$C^2H^4 + Cl^6 = C^2HCl^3 + 3\,HCl.$$

Le chloroforme renferme le carbone et l'hydrogène sous une condensation moitié moindre, C^2H, mais dans les mêmes proportions que l'acétylène; il est donc plus apte que le formène à donner naissance au carbure condensé. Il suffira de le soumettre à l'action de la chaleur, en séparant en même temps le chlore qui entre dans sa composition.

Pour obtenir ce double résultat, on fait passer un courant de vapeur de chloroforme à travers un long tube de verre vert, chauffé sur une grille à analyses organiques et contenant de la tournure de cuivre fortement tassée, ou mieux du cuivre pulvérulent, tel qu'on le prépare par la réduction de l'oxyde de cuivre au moyen d'un courant d'hydrogène. Dans ces conditions, le chloroforme est décomposé, et produit de l'acétylène



$$2C^2HCl^3 + 12Cu = C^4H^2 + 6Cu^2Cl.$$

Vous voyez en effet que le gaz, à sa sortie de l'appareil, précipite abondamment la solution de protochlorure de cuivre ammoniacal, avec formation d'acétylure cuivreux.

Si l'on veut réussir dans cette expérience, il est nécessaire que la température soit suffisante pour que le

cuivre enlève complétement le chlore au composé organique; sans quoi il se forme très-facilement des sous-chlorures de carbone cristallisés qui troublent la réaction.

Cette élimination préalable de l'hydrogène, opérée par le moyen du chlore, de façon à ramener le carbone et l'hydrogène, dans le composé chloré qui sert d'intermédiaire, précisément au rapport de ces éléments dans le carbure condensé que l'on se propose d'obtenir, constitue une méthode fort générale et fort intéressante. Nous aurons occasion d'y revenir.

Ainsi, par diverses méthodes, le gaz des marais peut être transformé en un gaz deux fois aussi condensé, l'acétylène; nous allons maintenant démontrer que cette condensation donne naissance à un véritable composé unitaire, capable de pouvoir reproduire tous les corps qui renferment 4 équivalents de carbone.

En effet, en traitant cet acétylène par l'hydrogène naissant, dans des conditions que nous avons indiquées précédemment (p. 88 et 92), il produit d'abord de l'éthylène, C^4H^4; c'est le premier pas dans ce nouvel ordre de métamorphoses. Il suffit de combiner ensuite l'éthylène avec le brome et de remplacer le brome par de l'hydrogène (voir p. 103), pour obtenir l'hydrure d'éthylène, C^4H^6. En suivant cette marche, tous les carbures à 4 équivalents de carbone peuvent être reproduits, en partant du premier carbure condensé que nous avons appris à préparer au moyen du gaz des marais.

Une observation importante trouve ici sa place: en produisant, avec le formène, C^2H^4, le carbure homologue, C^4H^6, nous avons donné une première solution à ce problème général de synthèse, si net et si élégant, et auquel tous les autres peuvent être ramenés: trans-

former un corps, un carbure en particulier, dans le corps homologue.

J'ajouterai, pour compléter la démonstration, que les carbures précédents nous permettent de préparer facilement l'alcool. . . . . $C^4H^6O^2$
l'aldéhyde. . . . . $C^4H^4O^2$
l'acide acétique. . . . . $C^4H^4O^4$
l'acide oxalique. . . . . $C^4H^2O^8$
etc.,
en un mot, toute une série de corps bien caractérisés, connus pour renfermer 4 équivalents de carbone, et qui dérivent en définitive de l'acétylène, c'est-à-dire du formène. Ainsi nous avons établi d'une manière complète que le gaz obtenu par la condensation du formène est un véritable composé unitaire, identique et non isomère avec l'acétylène.



DIX-NEUVIÈME LEÇON.

(6 Mai 1864.)

Condensation directe des carbures. — Transformation du gaz des marais en carbures deux fois aussi condensés (suite).

SOMMAIRE. — Transformation du gaz des marais en éthylène sous l'influence de l'état naissant. — Expériences. — Cet éthylène engendre son hydrure, carbure homologue du formène, — et les principaux corps à 4 équivalents de carbone.

Transformation du gaz des marais en hydrure d'éthylène. — Les résultats ne sont pas encore démonstratifs. — Production du méthyle, carbure deux fois aussi condensé et isomérique avec l'hydrure d'éthylène, au moyen du formène. — Autre carbure désigné sous le même nom et obtenu dans l'électrolyse des acétates.

Généralités sur l'électrolyse des acides organiques. — Électrolyse des acétates.

Le méthyle des acétates est-il identique avec l'hydrure d'éthylène? — Comparaison des dérivés chlorés. — Ce qui reste à faire.

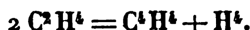
Messieurs,

Nous avons établi comment les trois carbures qui renferment 4 équivalents de carbone, c'est-à-dire l'acétylène, l'éthylène et l'hydrure d'éthylène, peuvent être préparés au moyen de l'un d'entre eux, obtenu lui-même par la condensation du formène; nous avons donc résolu à la rigueur le triple problème de leur formation, problème que tout d'abord nous nous étions posé. Cependant il me paraît utile de démontrer d'une manière directe, pour chacun de ces carbures, sa production au moyen du formène. En effet, les procédés qui permettent de réaliser ces diverses formations présentent un grand intérêt, à cause des notions nouvelles et générales sur lesquelles chacun d'eux est fondé.

Voyons donc successivement comment nous pourrons

obtenir l'éthylène, C^4H^4, et l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, sans passer par l'acétylène. Commençons par l'éthylène.

La transformation qu'il s'agit d'effectuer peut être représentée par la relation suivante :



$$2\,C^2H^4 = C^4H^4 + H^4.$$

Deux molécules de formène fournissent leur carbone à une molécule d'éthylène, la moitié de l'hydrogène se trouvant éliminée.

Nous allons d'abord recourir à l'action de la chaleur. A la vérité, cette influence ne peut être exercée directement sur le carbure libre, parce que l'éthylène résiste moins bien que le formène à l'action de la chaleur. Mais nous obtiendrons le résultat cherché en faisant intervenir les conditions de l'état naissant, c'est-à-dire la troisième méthode de condensation que nous avons signalée.

En général, toutes les fois que le formène prend naissance à une température assez basse pour que l'éthylène puisse exister, une portion du formène se condense et se transforme en éthylène. Passons en revue quelques-unes des réactions où le formène se développe, et nous allons démontrer la production simultanée de l'éthylène.

Nous avons vu comment l'acide sulfhydrique, mélangé de vapeurs de sulfure de carbone et dirigé sur une colonne de cuivre métallique chauffé à une température inférieure au rouge sombre, se transforme en formène :



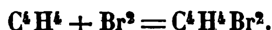
$$C^2S^4 + 2\,H^2S^2 + 16\,Cu = C^2H^4 + 8\,Cu^2S.$$

Ces conditions sont bien conformes à celles que nous venons d'indiquer comme favorables à la formation de l'éthylène. L'expérience confirme nos prévisions ; en

effet, dans ces circonstances, un dixième environ du formène produit se condense en éthylène.

De même, en décomposant le formiate de baryte à une température qui n'atteint pas le rouge vif, nous avons obtenu du formène; or, dans cette circonstance, on peut reconnaître également qu'une portion notable de ce carbure se condense à l'état naissant et se transforme en gaz éthylène. C'est une expérience intéressante, parce qu'elle établit la production de l'éthylène au moyen de l'oxyde de carbone. Je vais la réaliser sous vos yeux.

Voici une cornue contenant 200 à 300 grammes de formiate de baryte; elle est chauffée à l'aide de quelques charbons. Les gaz qui sortent de la cornue traversent d'abord un flacon vide, refroidi et destiné à condenser l'eau et quelques huiles empyreumatiques; puis vient une éprouvette renfermant une vingtaine de grammes de brome, placé sous une couche d'eau; les gaz traversent ensuite un troisième flacon renfermant une solution de potasse ou de soude, destinée à arrêter les vapeurs de brome entraînées par le courant gazeux. Dans cet appareil, l'éthylène est absorbé par le brome, avec lequel il se combine en donnant un bromure peu volatil à la température ordinaire et qui demeure dans l'éprouvette,



$$C^4H^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2.$$

L'expérience terminée, on introduit dans l'éprouvette une petite quantité de lessive alcaline, pour enlever le brome en excès; et il reste, comme vous le voyez, un liquide pesant, plus dense que l'eau, presque incolore, et constitué en majeure partie par du bromure d'éthylène, volatil à 131 degrés. Ce corps peut être isolé et purifié par la distillation.

Le bromure d'éthylène obtenu avec les formiates peut

être ensuite chauffé dans un tube scellé avec de l'iodure de potassium, du cuivre et de l'eau: il reproduit ainsi l'éthylène presque pur, $C^4 H^4$. On peut analyser ce gaz et lui faire subir de nouvelles épreuves propres à en vérifier la nature.

Ainsi nous savons préparer l'éthylène par la condensation du formène naissant, obtenu dans la distillation des formiates; les formiates pouvant être produits au moyen de l'acide carbonique, l'expérience précédente établit d'une manière positive la transformation de l'acide carbonique en éthylène et en alcool. J'ai réalisé en effet toute cette série de métamorphoses.

Citons encore un exemple de la condensation du formène naissant en éthylène. Vous savez que les acétates, distillés en présence des hydrates alcalins, donnent naissance au gaz des marais: c'est le mode de préparation le plus usité pour ce gaz. Il se produit ainsi à une température qui n'est pas extrêmement élevée, car la réaction commence entre 300 et 400 degrés. Voilà donc du formène naissant, il doit fournir du gaz oléfiant. C'est en effet ce que j'ai vérifié. Mais, dans ce cas, il s'en forme une quantité beaucoup moindre que dans les précédents, parce que l'éthylène est accompagné d'une quantité notable de carbures plus condensés. Il y a là des phénomènes de condensation simultanée, sur lesquels nous reviendrons, et dont la formation de l'éthylène constitue un cas particulier.

Quoi qu'il en soit, vous voyez comment l'éthylène, ou plus exactement un carbure $C^4 H^4$, peut être obtenu par diverses méthodes au moyen du formène.

Nous avons admis jusqu'ici sans discussion, pour la commodité du langage, que ce carbure est identique à l'éthylène. Nous allons maintenant démontrer qu'il en est

réellement ainsi et que ce carbure est capable d'engendrer tous les corps qui renferment 4 équivalents de carbone.

Commençons par établir la production du carbure C^4H^6, c'est-à-dire de l'hydrure d'éthylène. Nous avons obtenu tout à l'heure le bromure $C^4H^4Br^2$: c'est sous cette forme que l'éthylène a pu être isolé des autres gaz auxquels il était mélangé. Or, le bromure précédent, par des méthodes déjà signalées, peut être changé en hydrure d'éthylène, C^4H^6. J'ai en effet démontré expérimentalement la formation de ce carbure au moyen de l'éthylène, dérivé des formiates, et de l'éthylène, dérivé du sulfure de carbone. Voilà donc encore une fois le formène, C^2H^4, transformé dans son homologue, C^4H^6.

Ce n'est pas le seul composé de même condensation qui ait été obtenu au moyen de l'éthylène provenant des origines précédentes. En effet, après avoir régénéré en nature l'éthylène successivement au moyen du bromure d'éthylène fourni par le sulfure de carbone, et au moyen du bromure qui dérive de l'acide formique, j'ai fait subir à l'éthylène provenant de chacune de ces deux sources diverses transformations. Par l'action de l'acide sulfurique sur chacun de ces gaz j'ai obtenu l'acide éthylsulfurique; avec cet acide, l'éthylsulfate de baryte cristallisé; avec ce sel, l'éther benzoïque; avec cet éther, l'alcool, etc.; en un mot, j'ai obtenu au moyen de l'éthylène engendré par le formène naissant, et provenant des deux sources précédentes, toute une série de corps définis, caractéristiques et bien connus pour renfermer 4 équivalents de carbone.

Il résulte de ces épreuves que le gaz obtenu est réellement de l'éthylène, c'est-à-dire un carbure unitaire, capable de produire tous les corps où le carbone existe dans le même état de condensation.

Venons maintenant au troisième problème que nous nous sommes posé, c'est-à-dire étudions spécialement la transformation du formène, C^2H^4, en hydrure d'éthylène, C^4H^6 : c'est la transformation directe d'un carbure dans son homologue. La réaction qu'il s'agit de réaliser est la suivante :



$$2C^2H^4 = C^4H^6 + H^2.$$

Le carbone se condense, tandis qu'un quart de l'hydrogène est éliminé.

On peut, en effet, préparer au moyen du formène un carbure de la formule C^4H^6, sans avoir besoin de passer par l'acétylène ou par l'éthylène. Cependant le carbure que l'on obtient par les procédés qui vont être exposés n'a pas été jusqu'ici suffisamment étudié, ni soumis à la même série d'épreuves démonstratives que l'acétylène ou l'éthylène dérivés du formène; c'est pourquoi son identité avec l'hydrure d'éthylène et sa constitution unitaire demeurent jusqu'à un certain point douteuses. Du reste, cette incertitude même sera pour nous l'occasion d'une discussion fort intéressante et destinée à établir par quelles épreuves la constitution du nouveau carbure pourrait être fixée.

Pour transformer le gaz des marais, C^2H^4, en un carbure C^4H^6, il faut d'abord lui ôter un quart de son hydrogène. Il semble qu'on doit obtenir par là un carbure C^2H^3, renfermant sous le même volume le même poids de carbone que le formène. Mais aucun carbure ne contient un nombre impair d'équivalents d'hydrogène : le carbure C^2H^3 ne fait pas exception. Il se double en prenant naissance et sa condensation produit le carbure cherché, c'est-à-dire C^4H^6, renfermant sous le même volume deux fois autant de carbone que le formène. Deux

méthodes conduisent au résultat voulu. L'une procède du gaz des marais libre, l'autre du gaz des marais naissant.

Commençons par le formène libre. C'est au moyen du chlore que nous enlèverons l'équivalent d'hydrogène qu'il est nécessaire de séparer, conformément au principe posé à l'occasion de la production de l'acétylène; de là résulte l'éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl. Puis nous ôterons le chlore par une nouvelle réaction.

La production de l'éther méthylchlorhydrique, au moyen du gaz des marais, a été déjà développée (p. 163). Cet éther méthylchlorhydrique ne perd son chlore qu'avec difficulté : aussi préfère-t-on remplacer le chlore par l'iode, plus facile à éliminer. Dans ce but, on traite l'éther chlorhydrique par l'iodure de potassium en vase scellé, à 150 degrés. Au bout de quelques heures, il se transforme en éther méthyliodhydrique :


$$C^2H^3Cl + KI = C^2H^3I + KCl.$$

Ce composé iodé, traité par le zinc métallique, dans certaines conditions déterminées par M. Frankland, produit de l'iodure de zinc et un carbure d'hydrogène :


$$C^2H^3I + Zn = ZnI + C^2H^3.$$

Le carbure C^2H^3 est le *méthyle*, radical hypothétique de la série méthylique. Mais le carbone est deux fois aussi condensé dans le méthyle que dans le gaz des marais, de telle sorte que sa formule véritable, correspondante à 4 volumes, est C^4H^6.

Maintenant il s'agit de savoir si le corps ainsi obtenu, c'est-à-dire le méthyle, est identique à l'hydrure d'éthylène, C^4H^6; s'il constitue un principe unitaire, capable de reproduire tous les corps qui renferment 4 équivalents

de carbone; ou bien s'il constitue seulement un isomère, c'est-à-dire un principe secondaire, une sorte de diméthyle $C^4H^6 = (C^2H^3)^2$, susceptible d'engendrer de préférence les mêmes dérivés que le formène, tous corps renfermant 2 équivalents de carbone. Aucune expérience n'a été exécutée dans cette direction : la discussion relative à la constitution du méthyle est tout entière à faire pour le carbure dérivé de l'éther méthyliodhydrique, c'est-à-dire du formène.

Cependant une discussion analogue a été commencée dans ces derniers temps par l'étude d'un autre carbure, confondu en général avec le méthyle de M. Frankland, bien qu'il ait une origine différente, et qu'il puisse à la rigueur n'être que son isomère. Cet autre corps a été étudié davantage que le carbure dérivé du formène. Il provient de la décomposition des acétates, c'est-à-dire que son origine peut être rapportée sinon au gaz des marais libre, du moins au gaz des marais naissant.

Ce dernier point demande à être précisé. Nous avons vu que la décomposition de l'acide acétique, ou des acétates, produit du formène et de l'acide carbonique :



$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4.$$

Or, dans certaines conditions que nous allons signaler, le dédoublement de l'acide acétique se fait différemment, et on obtient le carbure C^2H^3, conformément à une équation analogue :



$$C^4H^4O^4 = C^2H^3 + H + C^2O^4.$$

Vous voyez immédiatement comment ce carbure peut être dérivé du formène naissant. Sa formule est ici représentée par C^2H^3, mais il faut la doubler, conformément à ce qui a été dit plus haut. On a admis jusqu'ici

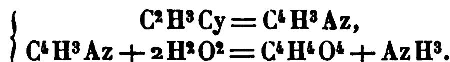
que le méthyle des acétates est identique avec le méthyle de l'éther méthyliodhydrique, ce qui est fort vraisemblable, mais non démontré.

Du reste, cette démonstration peut à la rigueur être supprimée dans la recherche synthétique que nous nous proposons. On peut, en effet, obtenir facilement l'acide acétique, en partant du formène. Voici, en deux mots, par quelles réactions : le formène engendre l'éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl ; cet éther traité par le cyanure de potassium, produit de l'éther méthylcyanhydrique, C^2H^3Cy, et du chlorure de potassium :



$$C^2H^3Cl + KCy = C^2H^3Cy + KCl ;$$

Ce second éther, traité à son tour par la potasse, se dédouble en acide acétique et en ammoniaque, suivant les formules



$$\left\{ \begin{array}{c} C^2H^3Cy = C^4H^3Az, \\ C^4H^3Az + 2H^2O^2 = C^4H^4O^4 + AzH^3. \end{array} \right.$$

En définitive, en prenant l'acide acétique au lieu du formène pour préparer directement le carbure C^4H^6, nous ne faisons que passer par une série un peu plus longue de réactions intermédiaires.

C'est dans la décomposition des acétates par la pile que se produit le nouveau gaz, isomère ou identique avec l'hydrure d'éthylène. Mais avant de développer la préparation de ce corps et ses propriétés, il me paraît utile d'exposer quelques notions générales sur l'électrolyse des acides organiques : ce sujet présente d'ailleurs en lui-même le plus grand intérêt.

Pour comprendre les phénomènes qui résultent de l'électrolyse des sels organiques et des acétates en particulier, voyons d'abord ce qui se passe dans l'électrolyse

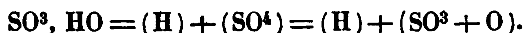
des acides et des sels minéraux. Soit un corps binaire, l'acide chlorhydrique, HCl. Sous l'influence du courant voltaïque l'acide est décomposé, l'hydrogène se porte au pôle négatif, le chlore au pôle positif, et les deux gaz se dégagent à volumes égaux :



$$HCl = H + Cl.$$

C'est le cas le plus net de l'électrolyse : résolution d'un composé binaire en ses éléments.

Au lieu d'acide chlorhydrique, adressons-nous maintenant à un acide plus compliqué, à l'acide sulfurique monohydraté, par exemple : les choses se passent d'une manière fort analogue. L'acide sulfurique, SO^3, HO (1), étant décomposé, l'hydrogène se porte au pôle négatif, et les autres éléments, c'est-à-dire SO^4, à l'autre pôle : mais au lieu d'obtenir ce groupement complexe, on observe seulement les produits de son dédoublement, c'est-à-dire l'oxygène, O, qui se dégage, et l'acide sulfurique, SO^3, qui demeure en dissolution :



$$SO^3, HO = (H) + (SO^4) = (H) + (SO^3 + O).$$

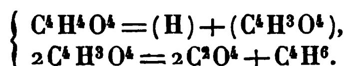
Si au lieu de l'acide sulfurique, il s'agit de ses sels, la réaction est tout à fait analogue ; mais il se présente deux cas, suivant que le métal du sel décompose l'eau à froid ou ne la décompose pas. S'agit-il du sulfate de potasse, par exemple, le potassium se rend à un pôle, l'acide et l'oxygène à l'autre pôle. Mais le potassium décompose l'eau, d'où résulte au pôle négatif de l'hydrogène, produit par action secondaire. En définitive, avec un sel alcalin, les produits qui apparaissent aux deux pôles sont précisément les mêmes, quant à leur nature, que si l'acide seul était décomposé. Au contraire, si le métal du sel ne dé-

(1) Nous employons ici la notation usitée en Chimie minérale.

compose pas l'eau à froid, et si l'on opère convenablement, le métal se dépose sur le pôle négatif, sans y produire aucun dégagement gazeux; tandis que l'acide et l'oxygène se portent vers l'autre pôle. C'est ce qui arrive avec le sulfate de cuivre, par exemple, du moins au début de l'électrolyse.

Appliquons maintenant ces notions générales à l'électrolyse des acides organiques, ou plutôt de leurs sels alcalins, ce qui revient au même en pratique.

Électrolysons l'acide acétique, $C^4H^4O^4$ (ou un acétate alcalin), un équivalent d'hydrogène se dégagera à un pôle, comme précédemment; tandis que le reste du système, c'est-à-dire $C^4H^3O^4$, se portera vers l'autre pôle. Cet assemblage, $C^4H^3O^4$, équivalent à SO^4, est également instable; il se sépare en deux groupes nouveaux, précisément comme SO^4. Mais il y a ici une différence capitale. En effet, l'oxygène naissant se trouve en présence d'une matière combustible; il la brûle et se change complétement en acide carbonique. De là résulte un mélange d'acide carbonique, C^2O^4, et du carbure d'hydrogène, C^2H^3, ou plus exactement C^4H^6, annoncé précédemment:



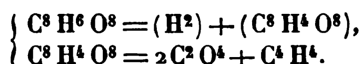
$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^4O^4 = (H) + (C^4H^3O^4), \\ 2C^4H^3O^4 = 2C^2O^4 + C^4H^6. \end{array}\right.$$

Ces résultats capitaux, relatifs à l'électrolyse de l'acide acétique, ou plutôt d'un acétate alcalin, ont été établis il y a dix-huit ans, par les travaux de M. Kolbe. En général, d'après ce savant, les acides à 4 équivalents d'oxygène se scindent de la manière suivante : un équivalent d'hydrogène se porte au pôle négatif, et tout le reste de la molécule à l'autre pôle, où ce reste se scinde en acide carbonique et carbure d'hydrogène.

Une décomposition analogue s'applique aux acides

bibasiques qui renferment 8 équivalents d'oxygène, comme M. Kekulé vient de le démontrer et comme on pouvait le prévoir d'après l'électrolyse de l'acide sulfurique, lequel est en réalité un acide bibasique correspondant à la formule $S^2H^2O^8$.

Soit un acide bibasique organique, l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, par exemple : pour prévoir les résultats, il suffit de se rappeler que les faits et les raisonnements qui précèdent sont relatifs à la quantité d'acide qui sature 1 équivalent de base. Cette quantité dégage au moment de l'électrolyse 1 équivalent d'hydrogène. Il faudra donc, dans le cas d'un acide bibasique, diviser la formule de l'acide par 2, pour tout ramener à la même unité que précédemment; ou bien doubler tous les résultats, ce qui revient au même. A l'un des pôles, nous aurons donc, au lieu de 1 équivalent d'hydrogène, H, 2 équivalents, H^2; à l'autre pôle, le groupe $C^8H^4O^8$. Ce dernier groupe, n'étant pas stable, se dédouble en acide carbonique et en gaz oléfiant, c'est-à-dire $2C^2O^4$ et C^4H^4 :



$$\left\{\begin{array}{l} C^8H^6O^8 = (H^2) + (C^8H^4O^8), \\ C^8H^4O^8 = 2C^2O^4 + C^4H^4. \end{array}\right.$$

Ce que nous venons de dire des acides s'applique à leurs sels et particulièrement aux sels alcalins : le dédoublement est même plus net avec ces derniers, la présence d'un alcali dans la liqueur facilitant la formation de l'acide carbonique.

Revenons maintenant à l'électrolyse de l'acide acétique qui nous importe plus particulièrement, et disons par quels procédés on peut la réaliser pratiquement.

On exécute cette expérience à l'aide de l'appareil suivant : on emploie un vase poreux, tel que ceux usités dans les piles, mais fermé à sa partie supérieure par un

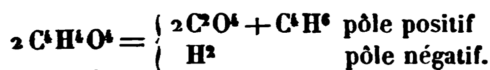
bouchon de liége. Le bouchon est traversé par une tige métallique qui supporte une lame de platine destinée à servir d'électrode; ce même bouchon porte, en outre, un tube destiné au dégagement des gaz produits par la réaction. Le vase poreux ainsi disposé est introduit dans un vase de verre cylindrique, à côté d'une seconde lame de platine qui constitue le deuxième électrode. On remplit les deux vases avec la solution à électrolyser, c'est-à-dire avec l'acétate de potasse en solution très-concentrée. On met l'électrode intérieur en communication avec le pôle positif, l'électrode extérieur en communication avec le pôle négatif d'une pile formée par 4 ou 6 éléments Bunsen. Avec un appareil ainsi disposé, on recueille seulement les gaz formés sur un seul des électrodes.

Si on voulait recueillir les gaz formés aux deux pôles, on pourrait se servir, soit de deux vases poreux, soit et plus simplement de deux tubes de verre verticaux, ouverts par leur partie inférieure, fermés à la partie supérieure par un bouchon : ce bouchon doit être encore traversé par une tige métallique qui supporte un électrode de platine et par un tube destiné à recueillir les gaz au dehors. Enfin, les deux tubes ainsi disposés, et portant chacun un électrode, c'est-à-dire un pôle, sont placés l'un à côté de l'autre dans la solution à électrolyser. Ce second appareil présente sur l'autre des avantages de plusieurs genres. D'une part, on voit mieux ce qui se passe dans l'intérieur; d'autre part, la résistance au passage du courant est moindre, puisqu'il existe une libre communication entre les deux électrodes, à l'aide du liquide interposé qui pénètre directement dans les ouvertures inférieures des tubes.

Dans tous les cas, la réaction doit être conduite lentement, sans quoi divers produits secondaires pourraient se

former, en raison du changement de composition survenu dans le liquide qui entoure les pôles : il faut que ce liquide ait le temps de se mélanger avec le reste, au fur et à mesure de la décomposition. La pile qui produit l'électrolyse aura une grande surface, et une tension à peine supérieure à celle qui est indispensable pour que le courant puisse traverser la colonne liquide.

Dans le cas de l'acétate de potasse, le gaz qui se dégage au pôle positif est formé, comme vous le voyez, d'acide carbonique et de méthyle, dans la proportion suivante : 2 volumes du premier, 1 volume du second :



$$2\,C^4H^4O^4 = \begin{cases} 2C^2O^4 + C^4H^6 & \text{pôle positif} \\ H^2 & \text{pôle négatif.} \end{cases}$$

Traité par la potasse, il diminue en effet des deux tiers de son volume, et il reste du méthyle pur. Voici ce gaz : il brûle avec une flamme médiocrement éclairante, comme il arrive en général pour les carbures qui renferment un plus grand nombre d'équivalents d'hydrogène que de carbone.

Le gaz ainsi obtenu présente la composition de l'hydrure d'éthylène. Il s'agit maintenant de savoir si ces deux carbures, c'est-à-dire le méthyle et l'hydrure d'éthylène, sont identiques ou simplement isomériques. La question n'est pas encore tranchée d'une manière rigoureuse, quoique sa discussion soit déjà commencée. En effet, le gaz obtenu dans l'électrolyse des acétates a été étudié récemment par M. Schorlemmer ; ce savant l'a traité par le chlore, et il a examiné les produits de substitution ainsi préparés.

Les réactions et les manipulations sont d'ailleurs les mêmes que celles que nous avons indiquées pour le formène. On peut préparer ainsi deux produits : le méthyle

monochloré, C^4H^5Cl,



$$C^4H^6 + Cl^2 = HCl + C^4H^5Cl,$$

et le méthyle bichloré, $C^4H^4Cl^2$,



$$C^4H^6 + Cl^4 = 2HCl + C^4H^4Cl^2.$$

Dans ces deux produits la condensation du méthyle se trouve conservée. Si on les compare aux dérivés de l'hydrure d'éthylène, on observe que la formule du premier est identique avec celle de l'éther chlorhydrique et la formule du deuxième avec celle de l'éther chlorhydrique chloré. Non-seulement les formules sont les mêmes, mais les propriétés physiques se confondent. L'éther chlorhydrique et le méthyle chloré, par exemple, ont la même odeur et le même point d'ébullition, 11 degrés. Il en est de même du méthyle bichloré, comparé à l'éther chlorhydrique chloré. M. Schorlemmer a regardé ces ressemblances comme suffisantes pour conclure à l'identité de ces corps et par conséquent pour identifier le méthyle avec l'hydrure d'éthylène.

La chose est assez vraisemblable. Cependant les épreuves ne me paraissent pas suffisantes pour rendre la démonstration rigoureuse. En effet, nous avons dit précédemment que les composés chlorés ne sont pas décisifs à ce point de vue. Nous avons vu, par exemple, que les éthers éthylacétiques chlorés, méthylpropioniques chlorés et propylformiques chlorés présentent les mêmes formules et jouissent des mêmes propriétés physiques, telles que densité, point d'ébullition, etc. Cependant ils ne sont pas identiques et se distinguent par leurs dédoublements. Il en serait certainement de même des dérivés chlorés des trois corps suivants : propylammine, méthyléthylammine, triméthylammine, tous représentés par une

même formule, C^4H^9Az, caractérisés par une même fonction, enfin doués sensiblement du même point d'ébullition. Pour arriver à la certitude, il faudrait diriger les recherches sur les dérivés du prétendu méthyle, de façon à obtenir avec ses composés chlorés, soit les principaux corps à 4 équivalents de carbone, ce qui arrivera si ce carbure est unitaire; soit les corps qui renferment 2 équivalents de carbone seulement, ce qui arrivera s'il est secondaire. Il faudrait, par exemple, le transformer en acide éthylsulfurique, ce qui doit pouvoir se faire à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'argent, puis obtenir l'éthylsulfate de baryte cristallisé, le changer en éther benzoïque ou autre, puis en alcool, en y joignant au besoin l'aldéhyde et l'acide acétique et en soumettant à une analyse rigoureuse et à une étude complète quelques-uns de ces composés caractéristiques. Alors seulement on pourra tirer des conclusions certaines sur la valeur exacte de la méthode de condensation qui a transformé le formène en un carbure C^4H^6, et savoir s'il faut lui attribuer la même portée et la même certitude que les méthodes à l'aide desquelles nous avons changé ce même formène en acétylène et en éthylène.

VINGTIÈME LEÇON.

(10 MAI 1864.)

Condensation directe des carbures. — Transformation du gaz des marais en carbures renfermant plus de 4 équivalents de carbone.

SOMMAIRE. — Condensations ultérieures des carbures qui renferment 4 équivalents de carbone.

Condensations de l'acétylène par le chlorure de zinc, — par l'acide sulfurique. — Condensation probable de l'acétylène en benzine.

Condensations de l'éthylène. — Huiles de vin.

Condensations méthodiques de l'hydrure de l'éthylène. — Ce qui reste à démontrer.

Production directe de la benzine au moyen du gaz des marais libre ou naissant. — Preuves de ce résultat par la nitrobenzine, l'aniline et ses matières colorantes.

La benzine est un composé unitaire. — Phénol. — Acide benzoïque, etc. — Il reste à la transformer en carbures plus hydrogénés et en leurs dérivés. — La benzine changée en carbures plus condensés.

Condensation du formène libre et du formène naissant en naphtaline. — Expériences. — Constitution unitaire de la naphtaline : sa transformation en acide phtalique, aldéhyde benzoïque, benzine, etc.

Condensations indéfinies du formène.

MESSIEURS,

Nous avons jusqu'ici, au moyen du formène. . C^2H^4
préparé par diverses méthodes les trois carbures qui renferment 4 équivalents de carbone, c'est-à-dire l'acétylène. . . . . C^4H^2
l'éthylène. . . . . C^4H^4
enfin un carbure isomérique ou identique avec l'hydrure d'éthylène . . . . C^4H^6
Nous avons démontré que dans les deux premiers de ces corps au moins, la condensation est définitive, c'est-à-dire qu'ils peuvent reproduire tous les corps renfermant 4 équivalents de carbone.

Les méthodes de condensation ont été ici appliquées dans des circonstances extrêmes en quelque sorte, car le formène, C^2H^4, est un corps très-stable; en se condensant, il donne naissance à des carbures qui sont très-stables aussi : les uns résistent davantage à l'action de la chaleur, les autres résistent moins que le formène lui-même. En raison de ces circonstances, les résultats obtenus sont des mieux caractérisés; les méthodes y apparaissent dans toute leur simplicité. Au contraire, à mesure que l'on s'élève à des carbures plus condensés, ces carbures sont moins stables; ils se prêtent plus facilement à des réactions secondaires et à des condensations nouvelles. Cette complexité plus grande, en même temps qu'elle rend les effets de condensation plus faciles à produire et les ressources de la synthèse plus variées, augmente en même temps la difficulté des discussions relatives à la constitution véritable des corps obtenus et à la comparaison de leur état moléculaire avec celui des composés naturels ou de leurs dérivés immédiats.

Les carbures que nous venons d'obtenir ne représentent que le premier ordre dans les condensations diverses que l'on peut réaliser au moyen du formène. On peut, en effet, aller beaucoup plus loin, et cela suivant deux marches différentes :

1° Nous pouvons opérer directement sur le gaz des marais, le décomposer dans des conditions autres que celles dans lesquelles nous avons opéré précédemment : ce qui nous conduira à obtenir des carbures renfermant plus de 4 équivalents de carbone.

2° Nous pouvons partir des trois carbures que nous venons de former, et transformer méthodiquement chacun d'eux en carbures plus condensés.

Commençons par le dernier genre de métamorphoses,

afin d'épuiser les conséquences de nos premières formations. C'est là un sujet fort intéressant, mais dont l'exposition doit être faite avec beaucoup de réserves. En effet, il est nouveau, peu étudié; il n'a conduit encore qu'à un nombre de résultats fort restreint et dont la discussion est insuffisante. Mais son importance est extrême comme point de départ des recherches futures; c'est pourquoi je crois nécessaire de vous signaler les faits déjà observés, quelque incomplète que soit jusqu'à présent leur connaissance.

Examinons comment on peut transformer directement en carbures plus condensés les trois carbures déjà obtenus, c'est-à-dire l'acétylène, l'éthylène et l'hydrure d'éthylène.

Soit d'abord l'acétylène. Ce carbure libre peut être changé en carbures plus condensés sous diverses influences, particulièrement à l'aide des agents de contact dont nous avons parlé précédemment.

Ainsi, par exemple, en chauffant ce gaz vers 200 degrés pendant une vingtaine d'heures dans un tube scellé, en présence du chlorure de zinc, j'ai obtenu des carbures très-condensés, d'apparence bitumineuse, analogues au goudron de gaz et qui ont probablement avec ce corps une certaine parenté. Ces carbures n'ont pas été étudiés spécialement; mais le degré de leur volatilité autorise à admettre qu'ils renferment 60 ou 80 équivalents de carbone. L'acétylène a donc éprouvé une condensation considérable lors de leur formation. Il reste à se demander si les carbures acétyliques condensés peuvent engendrer des dérivés renfermant 60 ou 80 équivalents de carbone, au même titre que ces carbures eux-mêmes? Ce sujet réclame de nouvelles recherches.

L'acétylène naissant peut également être condensé sous

certaines influences, telles que celles de l'acide sulfurique et du chlorure de zinc. Soit d'abord l'acide sulfurique. Voici dans quelles conditions il réagit. On fait absorber une certaine quantité d'acétylène dans l'acide sulfurique monohydraté; mais, au lieu d'ajouter aussitôt de l'eau à ce liquide, comme nous l'avons fait pour préparer l'alcool acétylique, on attend quelques jours ou quelques semaines avant de faire cette addition. A cette époque la liqueur étendue d'eau laisse déposer une substance goudronneuse, analogue à celle qui produit le chlorure de zinc réagissant sur l'acétylène libre, et formée à coup sûr par un ou plusieurs dérivés extrêmement condensés de l'acétylène. En effet, le point d'ébullition de ces hydrocarbures est voisin du rouge sombre; d'où il résulte que ces corps doivent être quinze, vingt ou peut-être trente fois aussi condensés que l'acétylène. On obtient également des produits condensés et bitumineux en faisant agir l'acide sulfurique ou le chlorure de zinc sur l'alcool acétylique.

Voilà donc tout un groupe de carbures condensés qui dérivent de l'acétylène et qui peuvent sans doute devenir à leur tour l'origine de nouvelles condensations, c'est-à-dire de carbures nouveaux, dont le carbone sera multiple de celui qu'ils renferment eux-mêmes.

Il est un cas de condensation de l'acétylène naissant très-remarquable et qui mérite un examen particulier, bien que la démonstration en soit plutôt vraisemblable que rigoureusement établie : c'est la condensation de l'acétylène en benzine. Entre la formule de l'acétylène, C^4H^2, et celle de la benzine, $C^{12}H^6$, c'est-à-dire entre les poids de ces deux corps ramenés à l'état gazeux et au même volume, il existe une relation très-simple; la deuxième formule est triple de la première :



$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

Or cette relation n'existe pas seulement entre les formules des deux corps; mais on peut admettre que, dans certaines circonstances que nous allons signaler, l'acétylène naissant se transforme réellement en benzine. Voici ces circonstances.

Nous avons vu précédemment (p. 286) qu'en faisant passer un courant de vapeur de formène trichloré (chloroforme), C^2HCl^3, sur du cuivre chauffé au rouge, le chlore est absorbé et l'acétylène prend naissance. Répétons cette expérience avec le formène tribromé (bromoforme), C^2HBr^3, nous obtiendrons de la benzine. Nous sommes donc autorisés à penser que 3 molécules d'acétylène naissant peuvent se condenser en une seule molécule de benzine : la benzine serait alors du triacétylène. On pourrait encore expliquer de la même manière les formations de benzine que j'ai observées dans la décomposition de l'acide acétique et dans celle de l'alcool soumis à une température rouge; mais nous reviendrons sur ces derniers faits à un point de vue plus général. Pour le moment, je me borne à signaler ces relations, tant de formule que d'origine, entre l'acétylène et la benzine.

MESSIEURS,

Nous venons d'appeler votre attention sur la condensation de l'acétylène; l'histoire de l'éthylène présente des résultats non moins intéressants. En effet, on peut également transformer ce carbure en divers composés plus condensés, dont l'existence est certaine, bien que jusqu'ici ces carbures n'aient guère été plus étudiés que ceux qui se forment au moyen de l'acétylène. Les carbures condensés s'obtiennent spécialement par la transformation de l'éthylène naissant.

Soit l'acide éthylsulfurique, combinaison d'éthylène et

d'acide sulfurique que l'on peut obtenir directement; cet acide éthylsulfurique, dis-je, étant soumis à l'action de la chaleur, donne naissance à l'éthylène et à divers autres produits de décomposition : c'est avec ces produits que l'on prépare les carbures condensés. En effet, on obtient à la distillation une substance désignée sous le nom d'*huile lourde de vin*, déjà condensée, et qui sert à former d'autres corps condensés. Cette substance a pour formule



$$C^8H^9O, HO, S^2O^6.$$

On voit que l'équivalent de cette huile de vin renferme deux fois autant de carbone que celui de l'éthylène; mais elle ne représente pas le terme extrême de la condensation. En effet, si l'on ajoute à l'huile de vin une certaine quantité d'eau, et si on fait bouillir le mélange, le composé hydrocarboné se détruit, avec formation de plusieurs dérivés. D'un côté, une partie du carbone repasse à l'état d'acide éthylsulfurique, C^4H^5O, HO, S^2O^6, et consécutivement d'alcool, $C^4H^6O^2$, c'est-à-dire que la condensation acquise dans l'huile de vin disparaît, avec reproduction de la condensation primitive. En même temps, une autre partie du carbone se sépare sous la forme d'un liquide huileux, que l'on appelle de préférence *huile légère de vin*.

Ce nouveau composé bout entre 250 et 280 degrés. Il renferme équivalents égaux de carbone et d'hydrogène; il est formé par le mélange de deux carbures très-condensés, l'un cristallisé et volatil à 260 degrés, et l'autre volatil à 280 degrés. Ces deux carbures renferment le carbone et l'hydrogène à équivalents égaux : ce sont des polymères de l'éthylène. D'après leur point d'ébullition et la densité de vapeur de l'un d'eux, qui

a été déterminée par Mitscherlich ces carbures répondent probablement à l'une des formules suivantes : $C^{28}H^{28}$ ou $C^{32}H^{32}$. Ces corps n'ont pas été étudiés autrement.

Dans la préparation de l'éther on obtient parfois un second genre de carbures condensés, formés avec élimination d'hydrogène : l'un de ces carbures, volatil vers 280 degrés, a été analysé par MM. Dumas et Boullay, et par M. Regnault. D'après sa composition et la densité de sa vapeur, ce carbure se rapprocherait de la formule $C^{40}H^{32}$.

Enfin Masson, en traitant de grandes masses d'alcool par le chlorure de zinc, a obtenu deux carbures condensés, dont l'un, volatil aux environs de 100 degrés, renferme un excès d'hydrogène par rapport à l'éthylène : sa densité de vapeur répond à la formule $C^{16}H^{18}$; tandis que l'autre, beaucoup moins volatil, contient un excès de carbone et se rapproche beaucoup du carbure de M. Regnault, s'il ne lui est identique. Je dois vous dire qu'en fixant les formules de ces corps, j'ai substitué sur plusieurs points mes interprétations à celles des auteurs.

En définitive, tous ces carbures dérivent de l'éthylène naissant. Mais leur constitution est incertaine. Sont-ce des corps unitaires ou des corps secondaires? La question n'est pas résolue. Pour y répondre, il faudrait obtenir avec l'un d'eux des dérivés de même condensation, avec le carbure $C^{32}H^{32}$, par exemple, des corps renfermant 32 équivalents de carbone, tels que l'alcool éthalique, $C^{32}H^{34}O^{2}$, l'acide palmitique, $C^{32}H^{32}O^{4}$, etc.; ou bien, au contraire, dans le cas où de pareils composés ne prennent pas naissance, il faudrait démontrer que les carbures de l'huile de vin reproduisent en général l'éthylène, l'alcool ordinaire, ou leurs dérivés renfermant au plus 4 équi-

valents de carbone. De telles épreuves sont indispensables pour caractériser les condensations de l'éthylène. Si elles viennent à démontrer que cette condensation répond à des carbures unitaires, il est évident que les carbures éthyléniques condensés doivent devenir à leur tour l'origine de nouvelles condensations, et ainsi de suite indéfiniment.

Examinons enfin sous le même point de vue le troisième des carbures qui renferment 4 équivalents de carbure, c'est-à-dire cherchons quelles condensations sont possibles avec l'hydrure d'éthylène. Nous prenons ici ce corps comme origine, sans préjuger son identification avec le méthyle, discutée dans la précédente Leçon.

Voici une première méthode pour en opérer la condensation. Traitons l'hydrure d'éthylène par le chlore, nous obtenons l'éther chlorhydrique :



$$C^4H^6 + Cl^2 = C^4H^5Cl + HCl;$$

ce dernier peut être changé en éther iodhydrique :



$$C^4H^5Cl + KI = C^4H^5I + KCl.$$

Enfin nous enlevons l'iode par le zinc, conformément à la méthode de M. Frankland, et nous préparons un carbure désigné sous le nom d'éthyle et dont la formule brute répond aux rapports C^4H^5 :



$$C^4H^5I + Zn = C^4H^5 + ZnI.$$

Mais cette formule représenterait un volume gazeux moitié moindre que celle de l'hydrure d'éthylène; par conséquent, le carbone est deux fois aussi condensé dans l'éthyle que dans l'hydrure d'éthylène : la formule de l'éthyle rapportée au même volume sera C^8H^{10}. Le carbone de l'hydrure d'éthylène a donc doublé dans le

nouveau produit. Ce serait une condensation quadruple pour le carbone du formène, si l'identité du méthyle avec l'hydrure d'éthylène était complétement démontrée.

Maintenant la question soulevée à l'occasion du méthyle, se représente dans les mêmes termes pour l'éthyle, C^8H^{10} : ce carbure est-il unitaire ou secondaire? Quelques expériences ont été faites récemment par M. Schöyen dans le but d'éclaircir la constitution de l'éthyle. Ce savant a préparé divers dérivés de l'éthyle et pense avoir obtenu l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$. L'existence de ce corps, si elle était complétement établie, trancherait la question. Mais l'auteur paraît avoir entrevu les dérivés de l'éthyle, plutôt que les avoir soumis à une étude et à des analyses approfondies. Quoi qu'il en soit, ses expériences donnent une certaine probabilité à l'opinion qui identifie l'éthyle avec l'hydrure de butylène. Or, s'il en est ainsi, l'éthyle ne représente pas le terme des condensations du carbone qui tire son origine de l'hydrure d'éthylène. En effet, l'hydrure d'éthylène est homologue avec l'hydrure de butylène, identique lui-même par hypothèse avec l'éthyle : on peut donc faire subir à cet hydrure de butylène les mêmes transformations qu'à l'hydrure d'éthylène. On le changera par exemple en éther butyliodhydrique, C^8H^9I, et cet éther, traité par le zinc de manière à enlever l'iode, fournira le butyle, C^8H^9, ou plus exactement $C^{16}H^{18}$, où le carbone est deux fois aussi condensé que dans l'hydrure de butylène. Si ce nouveau corps est unitaire, il sera identique à son tour avec l'un de ses homologues, c'est-à-dire avec l'hydrure de caprylène. En le traitant de nouveau comme les précédents, on continuera à obtenir des carbures de plus en plus condensés, et dont le carbone se double à chaque métamorphose nouvelle. Vous voyez

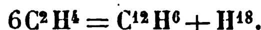
quelle élégance présenterait ce mode de condensation successive.

Mais la démonstration expérimentale de ces conjectures n'a pas encore été faite ; l'identité du méthyle avec l'hydrure d'éthylène n'est même pas démontrée. Si elle l'était, il faudrait encore établir par des preuves positives l'identité de l'éthyle avec l'hydrure de butylène : en effet, la réunion de deux molécules méthyliques en un système unitaire n'implique pas d'une manière nécessaire la possibilité de réunir de la même manière deux molécules éthyliques; car la condensation des composés méthyliques s'opère plus facilement en général que la condensation des molécules plus compliquées. La seconde identité devra être établie directement, et elle devra l'être, non-seulement par la formation de certains composés chlorés, mais par la production de corps bien connus pour renfermer 8 équivalents de carbone, tels que l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, l'acide tartrique, $C^8H^6O^{12}$, etc. : un ou plusieurs de ces corps devront être isolés, analysés, soumis en un mot à une étude comparative très-approfondie, afin de ne laisser subsister aucun doute. De telles études sont longues et pénibles sans doute, mais la conquête définitive des vérités scientifiques est à ce prix. Il est surtout essentiel d'établir l'identité de l'éthyle avec l'hydrure de butylène. En effet, si l'identité de deux des carbures homologues du formène, avec deux des carbures dérivés des éthers iodhydriques vient à être démontrée avec toute rigueur, il devient probable que cette identité existera également pour tous les carbures de cette double série; ce qui permettra de pousser indéfiniment le mode régulier de condensation que je viens de vous signaler. J'insiste sur ces aperçus, parce qu'à côté des faits connus je dois vous

signaler les progrès de l'avenir et les recherches qu'il convient de faire pour les réaliser.

Reprenons maintenant l'étude du formène et sa transformation directe en carbures condensés, et particulièrement en carbures renfermant 12 et 20 équivalents de carbone, tels que la benzine, $C^{12}H^{6}$, et la naphtaline, $C^{20}H^{8}$, carbures dont la constitution est établie sur des épreuves rigoureuses.

Voici la relation qui exprime la transformation du formène en benzine :



$$6C^{2}H^{4} = C^{12}H^{6} + H^{18}.$$

Le carbone de 6 équivalents de formène se condense en un seul composé, tandis qu'il y a élimination des trois quarts de l'hydrogène.

Cette transformation peut s'effectuer à l'aide de deux méthodes différentes, selon que l'on opère sur le gaz des marais libre ou sur le gaz naissant.

Soit le gaz libre : on commence par enlever la quantité d'hydrogène excédante au moyen du brome, c'est-à-dire que l'on transforme le formène en formène tribromé, autrement dit bromoforme, $C^{2}HBr^{3}$. On sépare ensuite le brome contenu dans ce composé. Le résidu $C^{2}H$ présente, à la condensation près, la même composition que la benzine : sous l'influence de l'état naissant, il donne précisément naissance à ce carbure d'hydrogène.

La production du bromoforme au moyen du gaz des marais n'a pas encore été effectuée directement. Mais on y réussit par un détour : on transforme d'abord le formène en formène trichloré, ce qui se fait en traitant le formène par le chlore :



$$C^{2}H^{4} + Cl^{6} = C^{2}HCl^{3} + 3\,HCl.$$

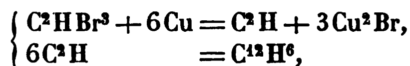
il faut seulement avoir soin d'opérer sur les gaz mélangés d'acide carbonique, pour modérer la réaction.

Le formène trichloré, traité ensuite dans un tube scellé et à une température élevée par le bromure de potassium, donne lieu à un double échange qui le métamorphose en formène tribromé et chlorure de potassium :



$$C^2HCl^3 + 3KBr = C^2HBr^3 + 3KCl.$$

Le bromoforme est ainsi obtenu : il s'agit maintenant d'effectuer la seconde métamorphose. A cette fin, on le fait passer en vapeurs sur une colonne de tournure de cuivre chauffée au rouge sombre, dans un tube de verre vert. On rencontre en effet une certaine quantité de benzine, $C^{12}H^6$, parmi les produits de la décomposition :



$$\left\{\begin{array}{ll} C^2HBr^3 + 6Cu & = C^2H + 3Cu^2Br, \\ 6C^2H & = C^{12}H^6, \end{array}\right.$$

c'est-à-dire, en réunissant les deux équations pour représenter le produit final :



$$6C^2HBr^3 + 36Cu = C^{12}H^6 + 18Cu^2Br.$$

On peut encore obtenir la benzine au moyen du gaz des marais naissant, tel qu'il se produit en décomposant l'acide acétique par la chaleur rouge.

Peut-être même est-il permis d'attribuer à cette relation entre le formène et la benzine un caractère de généralité. La benzine en effet accompagne le formène dans une multitude de réactions et de distillations sèches. Toutes les fois qu'un composé organique éprouve l'influence d'une température rouge prolongée pendant quelque temps, on observe la production simultanée de ces deux carbures : ainsi, dans la distillation du bois, de la houille, etc. Les expériences qui viennent d'être déve-

loppées relativement à la métamorphose directe du formène en benzine, autorisent à penser que cette même métamorphose, opérée avec les conditions de l'état naissant, est l'origine véritable de la benzine dans les diverses circonstances qui viennent d'être signalées.

En résumé, on prépare avec le formène tribromé et avec l'acide acétique un carbure condensé qui répond à la formule $C^{12}H^{6}$. Ce carbure est-il réellement de la benzine, ou bien un isomère? La benzine elle-même est-elle un corps unitaire, dans lequel les 12 équivalents de carbone sont réunis en un système unique et homogène? Telles sont les deux questions qu'il est indispensable de discuter maintenant.

Je dis que le corps obtenu dans les circonstances ci-dessus est bien de la benzine. En effet, non-seulement il en possède l'odeur, l'état liquide, les propriétés physiques; mais ses dérivés sont exactement les mêmes. Pour nous en assurer, cherchons à préparer la nitrobenzine, l'aniline, le bleu d'aniline, toutes substances caractéristiques.

A cet effet, nous traiterons d'abord le carbure dérivé du formène par l'acide azotique fumant : une action très-vive se produit aussitôt. La réaction étant terminée, nous ajoutons de l'eau : il se précipite un liquide de nouvelle formation, et plus dense que l'eau. C'est la nitrobenzine, résultat de la combinaison entre la benzine et l'acide azotique :

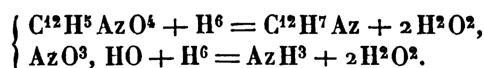


$$C^{12}H^{6} + AzO^{5}, HO = C^{12}H^{5}AzO^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Cette production de nitrobenzine est caractéristique de la benzine. La nitrobenzine est d'ailleurs fort reconnaissable par ses propriétés physiques et par son odeur d'amandes amères.

Poussons plus loin la vérification.

L'hydrogène naissant a la faculté d'enlever à la nitrobenzine l'oxygène qu'elle renferme : l'azote passe alors à l'état de composé hydrogéné, comparable à l'ammoniaque, c'est-à-dire que l'on obtient un alcali, l'aniline, $C^{12}H^7Az$: ce corps est à la nitrobenzine ce que l'ammoniaque est à l'acide nitreux :



$$\begin{cases} C^{12}H^5AzO^4 + H^6 = C^{12}H^7Az + 2H^2O^2, \\ AzO^3, HO + H^6 = AzH^3 + 2H^2O^2. \end{cases}$$

Si l'on veut effectuer la transformation sur une petite quantité de nitrobenzine, ce qui est le cas présent, on peut dissoudre la nitrobenzine dans l'alcool, et ajouter un fragment de zinc et une goutte d'acide sulfurique ou chlorhydrique : au bout de quelques heures on obtient l'aniline. Mais si l'on opérait sur de plus grandes quantités, il serait préférable d'effectuer la réduction par la méthode industrielle, c'est-à-dire à l'aide de limaille de fer et d'acide acétique.

L'aniline peut être isolée sous forme de sulfate, sel parfaitement défini et cristallisé. Ce sel reproduit l'aniline, lorsqu'on le traite par un alcali.

L'aniline enfin peut être soumise à une épreuve extrêmement caractéristique, tirée de la propriété qu'elle possède de donner avec le chlorure de chaux une coloration magnifique, bleue d'abord, mais qui passe ensuite au violet. Cette couleur est peu stable. Elle est analogue aux diverses matières colorantes artificielles, préparées au moyen de l'aniline, et aujourd'hui fort répandues dans l'industrie.

En résumé, cette série de réactions nous démontre que le corps obtenu au moyen du formène est bien de la benzine; ce genre d'étude par métamorphoses succes-

sives fournit des preuves aussi certaines que celles auxquelles on a coutume de recourir en Chimie minérale.

Il reste à éclaircir par des épreuves convenables la constitution de la benzine en général. La benzine est incontestablement un composé unitaire, car elle peut engendrer toute une série de dérivés caractéristiques et connus pour renfermer 12 et 14 équivalents de carbone. Citons quelques-unes de ses réactions.

La benzine, traitée par le chlore, donne un premier dérivé, la benzine monochlorée, $C^{12}H^5Cl$. Celle-ci, placée dans des conditions convenables, c'est-à-dire chauffée avec une solution alcoolique de potasse, échange un équivalent d'acide chlorhydrique contre les éléments de l'eau :



$$C^{12}H^5Cl - HCl + H^2O^2 = C^{12}H^6O^2.$$

Le second dérivé ainsi obtenu, $C^{12}H^6O^2$, est le phénol, substance qui se produit dans un grand nombre de circonstances. Entre autres caractères, le phénol possède le suivant : traité par l'acide nitrique fumant, il produit un troisième dérivé très-caractéristique, le phénol trinitré, autrement dit acide picrique, $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$.

Cet acide picrique est un corps d'une coloration jaune brillante, employé dans l'industrie. Il donne, avec une solution concentrée de potasse, un précipité cristallin de picrate de potasse, sel très-bien défini.

Voilà donc une suite de dérivés unitaires, renfermant tous 12 équivalents de carbone et dont la préparation méthodique établit la constitution unitaire de la benzine.

Citons en passant et à l'occasion des réactions du phénol, la production de cette substance dans une condition où sa formation semble se rattacher à la métamor-

phose du formène naissant : ce nouvel exemple de condensation rentre encore dans notre sujet. Quand on fait passer les vapeurs de l'acide acétique dans un tube rouge, le formène obtenu est accompagné non-seulement de benzine, mais aussi de phénol : j'ai constaté en effet dans cette circonstance la présence du phénol par ses diverses réactions, et notamment par la production du picrate de potasse. La distillation de l'acétate de soude fournit également du phénol vers la fin de l'opération. Le phénol tire ici son origine de l'acide acétique; on peut admettre qu'il résulte de l'oxydation du formène, ou plutôt de la benzine naissante, par l'acide carbonique produit simultanément.

Non-seulement la benzine fournit une suite de dérivés, tels que le phénol, qui renferment 12 équivalents de carbone; mais elle engendre également, dans d'autres conditions sur lesquelles nous reviendrons, l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, et l'acide salicylique, $C^{14}H^6O^6$, c'est-à-dire deux corps unitaires renfermant 14 équivalents de carbone. L'ensemble de ces faits achève de démontrer que la benzine constitue réellement un corps unitaire.

Cependant, pour compléter la démonstration, il conviendrait encore de préparer avec la benzine tous les corps importants qui renferment 12 équivalents de carbone. On y parviendrait si l'on savait au préalable ajouter à la benzine elle-même et à ses dérivés actuels des quantités convenables d'hydrogène, de façon à reproduire le caproylène, $C^{12}H^{12}$, et son hydrure, $C^{12}H^{14}$. En effet, ces deux derniers carbures peuvent engendrer, par des réactions régulières, l'alcool caproylique, $C^{12}H^{14}O^2$, l'acide caproïque, $C^{12}H^{12}O^4$, et généralement tous les autres corps à 12 équivalents de carbone.

Une telle fixation d'hydrogène sur la benzine n'a pas

encore été exécutée; mais on ne peut guère douter qu'il ne soit possible de la réaliser. En effet, le chlore et la benzine fournissent un chlorure, $C^{12}H^6Cl^6$. Ce chlorure, traité par l'hydrogène naissant, conformément aux méthodes générales que nous avons exposées, doit pouvoir engendrer le caproylène, $C^{12}H^{12}$, et l'hydrure de caproylène, $C^{12}H^{14}$. Ce dernier progrès dans les réactions synthétiques compléterait l'étude de la constitution de la benzine, et par conséquent l'étude de la condensation du formène qui lui donne naissance.

Montrons maintenant comment on peut produire avec la benzine elle-même d'autres carbures plus condensés : il suffit de suivre l'une des voies que nous avons indiquées comme propres à opérer la transformation du formène, C^2H^4, en acétylène, $(C^2H)^2$, et en méthyle, $(C^2H^3)^2$. Vous vous rappelez que nous avons commencé par enlever au formène l'hydrogène qu'il possédait en trop, relativement aux nouveaux carbures que nous nous proposions d'obtenir : nous avons d'ailleurs enlevé cet hydrogène par nombre impair d'équivalents, ce qui détermine la formation d'une nouvelle molécule condensée. Nous opérerons de même avec la benzine : nous enlèverons à ce corps 1 équivalent d'hydrogène, en formant de la benzine chlorée, $C^{12}H^5Cl$; puis nous ôterons le chlore à l'aide du sodium et de façon à ramener la composition du carbure à la formule brute $C^{12}H^5$. Un tel corps ne pouvant exister avec un nombre impair d'équivalents d'hydrogène, nous obtiendrons un carbure condensé, renfermant deux fois autant de carbone que la benzine sous le même volume gazeux : c'est le phényle, $C^{24}H^{10}$. Quant au phényle lui-même, il n'a été jusqu'ici que très-imparfaitement étudié ; ses réactions sont peu connues, et on ne peut affirmer si le phényle ainsi préparé est un corps

unitaire, capable de fournir d'abord tous les corps contenant 24 équivalents de carbone, et ensuite tous les corps qui renferment 22, 20, 18, 16, 14 équivalents de carbone? le phényle est-il, au contraire, un composé secondaire, susceptible de se partager dans la plupart des réactions en deux groupes semblables ou distincts, mais renfermant chacun 12 équivalents de carbone, sans qu'il existe de composés d'une condensation intermédiaire? C'est là une question qu'il conviendrait d'examiner.

Pour terminer l'étude de la condensation directe, il ne nous reste plus qu'à exposer une dernière condensation du formène, plus considérable encore que toutes les précédentes. 10 molécules de ce gaz, en effet, peuvent se réunir en une seule et produire la naphtaline, $C^{20}H^8$. La formation de ce nouveau carbure au moyen du formène peut être représentée par la formule suivante :



$$10C^2H^4 = C^{20}H^8 + H^{32}.$$

Il y a, dans ce cas, élimination d'une quantité d'hydrogène plus grande que dans les cas ci-dessus, et qui s'élève aux quatre cinquièmes.

Cette condensation s'effectue directement et avec facilité aux dépens du formène libre. Il suffit de faire passer lentement un courant de formène dans un tube chauffé au rouge vif, pour voir une allonge placée à la suite du tube se tapisser de cristaux de naphtaline. Je mets sous vos yeux l'expérience et les produits auxquels elle donne naissance.

On peut encore donner à cette expérience une forme différente : on enferme une certaine quantité de gaz des marais dans un tube de verre de Bohême que l'on scelle à la lampe; ce verre, riche en silicate de chaux et pauvre en alcalis, est très-peu fusible. On couche ensuite le tube

sur une grille à analyses, après l'avoir entouré d'un étui de tôle, et on le chauffe à une température suffisante pour ramollir le verre du tube, sans cependant le fondre. Après refroidissement, on trouve dans le tube des cristaux de naphtaline. Cette expérience est d'autant plus nette, que la quantité du gaz que contient le tube est peu considérable.

La naphtaline peut également être formée par la condensation du formène naissant, comme on pouvait s'y attendre. Ainsi, dans l'expérience de la synthèse du formène au moyen du sulfure de carbone et de l'acide sulfhydrique, une petite quantité du formène naissant se condense et donne de la naphtaline. Il est facile de recueillir ce carbure dans une allonge placée à la suite du tube où s'opère la réaction; cette allonge se tapisse peu à peu de petits cristaux de naphtaline.

Il en est de même lorsqu'on décompose l'acide acétique par la chaleur; en même temps que le gaz des marais prend naissance, on obtient encore de la naphtaline.

Dans la plupart des cas, et ils sont nombreux, dans lesquels nous voyons la naphtaline se former sous l'influence de la chaleur, sa formation peut être expliquée par la condensation du formène libre ou du formène naissant.

Les conditions de formation de ce carbure étant ainsi déterminées, voyons maintenant quels sont ses caractères et quelles preuves nous avons de sa constitution.

Le carbure obtenu au moyen du formène présente la même forme cristalline, la même odeur, la même volatilité, le même point de fusion, les mêmes propriétés physiques, en un mot, que la naphtaline ordinaire. Ses propriétés chimiques sont également pareilles. Les deux

corps sont donc identiques. Reste à étudier leur constitution.

La naphtaline est un carbure unitaire, comme on peut l'établir par l'étude de ses combinaisons. Citons d'abord les nombreux dérivés chlorés, renfermant comme la naphtaline 20 équivalents de carbone, et étudiés avec tant de soin par Laurent. Cependant, ainsi que nous l'avons vu, cette preuve n'a pas une valeur bien grande pour discerner un composé secondaire d'un composé unitaire.

Nous pouvons obtenir un autre ordre de dérivés renfermant 20 équivalents de carbone en oxydant, soit la naphtaline elle-même, soit ses composés chlorés. Avec ces derniers, notamment, on obtient l'acide naphtalique chloré, $C^{20}H^5ClO^6$, corps doué d'une belle couleur rouge et analogue par ses propriétés physiques et par sa formule à l'alizarine, $C^{20}H^6O^6$, c'est-à-dire à l'un des principes colorants de la garance. Toutefois, les tentatives faites pour transformer l'acide naphtalique chloré en alizarine n'ont pas encore donné de résultats.

On n'a pas jusqu'ici fait de recherches systématiques dans le but de préparer avec la naphtaline la série de tous les composés qui renferment 20 équivalents de carbone. Ce but est sans doute difficile à atteindre : en effet, pour obtenir les corps les plus hydrogénés dans cette classe, tels que le caprène, $C^{20}H^{20}$, et l'hydrure de caprène, $C^{20}H^{22}$, il faudrait ajouter à la naphtaline 12 et jusqu'à 14 équivalents d'hydrogène. Cependant les méthodes d'hydrogénation sont aujourd'hui assez avancées pour qu'un pareil résultat ne doive pas être regardé comme au-dessus des ressources de la Chimie organique.

Malgré cette lacune dans les réactions, la constitution unitaire de la naphtaline n'est point douteuse, car elle peut donner naissance à des dérivés renfermant non-

seulement 20 équivalents de carbone, mais aussi 16, 14, 12 équivalents de carbone, tous bien définis et de constitution unitaire certaine. Ainsi, par exemple, en oxydant la naphtaline par l'acide nitrique, on obtient l'acide phtalique, $C^{16}H^6O^8$, corps cristallisé et dont la condensation n'est pas douteuse, puisqu'on l'obtient également par l'oxydation de divers corps renfermant 18 et 16 équivalents de carbone. Ce n'est pas tout : au moyen de l'acide phtalique de la naphtaline, on peut préparer des corps renfermant 14 équivalents de carbone, l'essence d'amandes amères ou aldéhyde benzoïque, $C^{14}H^6O^2$, par exemple. Voici comment on réalise cette métamorphose intéressante : l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, ne diffère de l'acide phtalique que par de l'acide carbonique, C^2O^4 :



$$C^{16}H^6O^8 = C^{14}H^6O^4 + C^2O^4.$$

Il semble donc que l'on doit pouvoir opérer la transformation de l'acide phtalique en acide benzoïque. A la vérité ce changement n'a pu encore être réalisé directement. Mais on sait obtenir au moyen de l'acide phtalique certains dérivés de l'acide benzoïque et par exemple l'aldéhyde benzoïque. Rappelons en effet que l'acide benzoïque se transforme en aldéhyde benzoïque lorsqu'on lui enlève 2 équivalents d'oxygène :



$$C^{14}H^6O^4 - O^2 = C^{14}H^6O^2.$$

Il suffit, par exemple, de distiller un benzoate avec un formiate, suivant une réaction générale pour la transformation des acides à 4 équivalents d'oxygène dans les aldéhydes correspondants :



$$C^{14}H^5BaO^4 + C^2HBaO^4 = C^{14}H^6O^2 + C^2O^4, Ba^2O^2.$$

Cette réaction est due à M. Piria. On conçoit dès lors

qu'une action du même ordre, appliquée directement à l'acide phtalique, le transforme en essence d'amandes amères. C'est précisément ce que M. Dusart a réalisé, avec cette différence qu'il substitue un oxalate au formiate. Pour séparer l'aldéhyde benzoïque et l'isoler des produits formés simultanément, on a recours à un procédé fort élégant, fondé sur une propriété assez générale des aldéhydes, celle de former une combinaison définie avec le bisulfite de soude. On agite donc les produits de la distillation d'un mélange de phtalate et de formiate avec 8 ou 10 volumes d'une solution concentrée de bisulfite de soude : un composé cristallisé se manifeste; on l'isole, puis on sature la liqueur par un acide et on régénère l'essence d'amandes amères, $C^{14}H^6O^2$.

Voici maintenant une autre réaction qui permet de changer la naphtaline en benzine, c'est-à-dire en un corps unitaire renfermant 12 équivalents de carbone. Il suffit de décomposer par la chaleur l'acide phtalique en présence d'un alcali; on obtient de la benzine et un carbonate :



$$C^{16}H^6O^8 = C^{12}H^6 + 2C^2O^4.$$

En résumé nous pouvons, avec la naphtaline, obtenir divers composés renfermant 20 équivalents de carbone, 16 équivalents de carbone, 14 équivalents, enfin 12 équivalents de carbone : nous pouvons donc préparer avec ce corps toute une série de corps de moins en moins condensés, et dont la formation prouve que la naphtaline est bien réellement un corps unitaire.

Ainsi le formène, soumis à des condensations successives, peut engendrer des carbures renfermant 4 équivalents de carbone, tels que l'acétylène, l'éthylène, etc., des carbures contenant 12 équivalents de carbone, tels

que la benzine, $C^{12}H^{6}$, enfin des carbures renfermant 20 équivalents de carbone, tels que la naphtaline.

Cette condensation du gaz des marais en naphtaline ne représente pas le terme extrême que l'on puisse réaliser. En effet, l'expérience nous conduit à admettre que le formène peut être changé sous l'influence directe de la chaleur, en des composés encore plus condensés et dont la condensation va croissant indéfiniment. Pour concevoir la formation de ces nouveaux carbures, reportons-nous à celle des carbures que nous avons obtenus jusqu'ici : dans ces carbures, à mesure que le carbone se condense et que la stabilité augmente, la quantité absolue d'hydrogène va toujours diminuant. Ainsi, dans la formation de la benzine, $C^{12}H^{6}$, les trois quarts de l'hydrogène du formène ont été éliminés, au même moment où 6 équivalents du carbure ont réuni leur carbone. La benzine résiste à une température fort élevée; cependant elle ne prend plus naissance dans les conditions où se forme la naphtaline, $C^{20}H^{8}$. Or, dans la naphtaline les quatre cinquièmes de l'hydrogène du formène ont été éliminés, en même temps que le carbone de 10 équivalents de formène s'est réuni au sein d'un seul composé. Lorsque les carbures pyrogénés prennent naissance au moyen d'un carbure plus simple, le carbone et l'hydrogène semblent donc se séparer, non pas tout d'un coup, mais peu à peu, en donnant des composés de plus en plus stables, et dans lesquels la richesse en carbone s'accroît, à mesure que l'hydrogène diminue. C'est ainsi que l'on peut concevoir la formation de certaines matières cireuses et bitumineuses, fort peu hydrogénées, et qui prennent naissance vers la fin des distillations, toutes les fois qu'une matière organique est soumise à l'influence d'une température excessive, par exemple vers la fin de la distillation de la

houille ou des goudrons de houille. Or, les mêmes produits condensés se manifestent également dans les différentes expériences que nous avons faites pour métamorphoser le formène en carbures plus compliqués.

Voici une allonge dans laquelle j'ai condensé les produits obtenus en chauffant le formène au rouge. A côté des cristaux de naphtaline qui la remplissent, on reconnaît aisément la présence des matières goudronneuses que je vous signale en ce moment. L'étude de ces substances est encore trop peu avancée pour que je puisse m'étendre davantage; mais on ne saurait douter qu'elles représentent un ordre de condensation plus élevé que celui de la naphtaline. C'est toute une étude qui reste à faire, tant sur les corps eux-mêmes que sur leurs dérivés.

En résumé, vous voyez que la méthode de condensation directe d'un carbure d'hydrogène s'étend d'une manière presque illimitée, soit par la condensation immédiate du carbure lui-même, soit par la condensation ultérieure des composés condensés qu'il engendre tout d'abord.

VINGT ET UNIÈME LEÇON.

(13 Mai 1864.)

Condensation simultanée des carbures d'hydrogène.

SOMMAIRE. — Condensation simultanée des carbures d'hydrogène. — Deux applications du principe : 1° carbures à formules multiples; 2° carbures à différences multiples.

Généralité des phénomènes de condensation simultanée dans l'ordre de l'analyse. — Distillation de l'acide oléique. — Pétroles. — Distillation des butyrates. — Huiles de houille.

Acides du beurre. — Oxydation de l'huile d'olive.

Oxydation de l'albumine. — Acétones.

Alcools par fermentation.

Alcalis de l'huile de Dippel.

MESSIEURS,

Nous allons aborder aujourd'hui l'étude de la seconde méthode de condensation, c'est-à-dire de la condensation simultanée. Cette méthode touche de fort près à la condensation directe par les procédés qu'elle met en usage, et par les conditions dans lesquelles elle peut être réalisée. Elle repose sur le principe suivant : lorsqu'un carbure est produit, une portion de ce carbure peut se condenser à l'état naissant; il engendre ainsi, dans une même réaction, toute une série de carbures diversement condensés.

Ce principe s'applique sous deux formes différentes :

1° Les formules des corps obtenus sont les multiples de la formule du corps condensé : c'est le cas théorique fondamental;

2° Les formules des corps obtenus simultanément ne sont pas les multiples de celle du carbure générateur, mais les différences entre ces mêmes formules sont les

multiples d'un certain hydrogène carboné. Il arrive ici la même chose que si tous les corps produits simultanément résultaient de l'union du plus simple d'entre eux avec ce carbure commun, diversement condensé.

Les carbures qui se présentent ainsi comme facteurs constants dans la plupart des condensations répondent à la formule $(C^2H^2)^n$. Cependant on observe également les multiples de quelques autres formules : les multiples de $C^{20}H^{16}$, par exemple, jouent un rôle important dans l'étude des carbures naturels et dans celle des résines. En dehors des carbures eux-mêmes, les multiples de l'oxyde de carbone, $(C^2O^2)^n$, doivent être encore signalés, particulièrement parmi les composés qui prennent naissance sous l'influence du potassium. Mais je n'insiste pas sur ces diverses séries, presque toujours exceptionnelles et dont l'importance est bien moindre que celle des multiples de C^2H^2. Les séries dont ces derniers multiples règlent la formation ne sont autre chose que les séries homologues.

Pour faire comprendre comment les divers corps renfermés dans ces séries se développent sous l'influence d'une réaction commune et en vertu de la condensation simultanée, prenons des exemples. Nous les choisirons d'abord dans l'ordre des faits analytiques, avant de mettre en jeu les mêmes actions dans l'ordre synthétique.

Commençons par démontrer la formation simultanée des carbures $(C^2H^2)^n$ eux-mêmes. Il suffit pour les obtenir de soumettre l'acide oléique à la distillation sèche, en présence de la chaux sodée. Voici ce qui se passe : l'acide oléique répond à la formule $C^{36}H^{34}O^4$, c'est-à-dire qu'il renferme le carbone et l'hydrogène dans un haut état de condensation. Sous l'influence de la chaux sodée, l'oxygène tend à se séparer et se sépare en effet

sous la forme d'acide carbonique : il devrait rester le carbure $C^{34}H^{34}$. Mais ce groupement n'étant pas stable à la température élevée à laquelle on exécute les expériences, il se détruit, et l'on obtient à sa place toute une série de carbures plus volatils et moins condensés.

Tels sont l'éthylène.	C^4H^4
le propylène	C^6H^6
le butylène.	C^8H^8
l'amylène.	$C^{10}H^{10}$
le caproène	$C^{12}H^{12}$
l'œnanthylène	$C^{14}H^{14}$
le caprylène	$C^{16}H^{16}$

etc.,
tous compris dans la formule générale $C^{2n}H^{2n}$.

Si on compare entre elles les formules de ces divers corps, on voit que :

le 1er	répond	à la formule C^2H^2	condensée	2	fois
le 2e	»	»	»	3	»
le 3e	»	»	»	4	»
le 4e	»	»	»	5	»
le 5e	»	»	»	6	»
le 6e	»	»	»	7	»
le *n*e	»	»	»	*n*	»

de telle sorte que la formule générale de ces corps est $(C^2H^2)^n$. Tous ces corps sont en quelque sorte les multiples d'un carbure inconnu C^2H^2 (méthylène). On peut encore les envisager comme les multiples du formène déshydrogéné, $C^2H^4 - H^2$:

$$C^{2n}H^{2n} = (C^2H^4 - H^2)^n.$$

Nous avons exposé ailleurs (p. 263) la théorie qui détermine de telles condensations du formène et qui fait prévoir les propriétés des composés résultants.

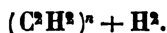
Voilà le cas le plus régulier parmi les condensations simultanées qui peuvent se produire dans les décompositions, et qui donnent naissance à des corps plus simples que leur générateur.

Les mêmes carbures se forment dans la distillation sèche de la plupart des acides gras, surtout lorsque cette distillation a lieu en présence d'un alcali. Ils se développent encore lorsque l'on fait passer la vapeur d'un corps peu oxygéné et très-hydrogéné dans un tube chauffé au rouge sombre. Bref, leur formation par voie d'analyse représente l'un des phénomènes les plus généraux de la Chimie organique : la généralité même de ces formations atteste la généralité des influences de condensation qui les déterminent.

Nous allons rencontrer de nouvelles applications des mêmes principes en passant en revue certains exemples dans lesquels les multiples simultanés de ce carbure d'hydrogène C^2H^2, ne représentent plus les corps produits eux-mêmes, mais seulement leurs différences.

Tels sont les divers carbures qui font partie des pétroles d'Amérique, si employés aujourd'hui pour l'éclairage et qui ont été étudiés particulièrement par MM. Pelouze et Cahours. Ces carbures présentent entre eux des relations très-simples. On y rencontre un carbure volatil vers 35 degrés, l'hydrure d'amylène. . . . . . $C^{10}H^{12}$
un autre volatil vers 68 degrés, l'hydrure de caproylène.. . . . . $C^{12}H^{14}$
un autre volatil vers 95 degrés, l'hydrure d'œnanthylène. . . . . $C^{14}H^{16}$
enfin d'autres carbures plus condensés. . . . . $\begin{cases} C^{16}H^{18} \\ C^{18}H^{20} \\ C^{20}H^{22} \end{cases}$
etc.

Ces carbures ne sont pas eux-mêmes des multiples de C^2H^2, mais bien des multiples de ce groupement augmentés de H^2 : tous peuvent être représentés par la formule générale



$$(C^2H^2)^n + H^2.$$

Quant aux conditions dans lesquelles ces carbures prennent naissance, elles sont d'une nature très-générale; mais ce n'est pas dans l'étude des pétroles que ces conditions peuvent être cherchées.

Les huiles de pétrole en effet représentent un produit naturel dont la formation n'est pas bien connue. On tire plus de lumière des résultats suivants : les mêmes carbures, unis par la même relation, ont été produits artificiellement dans la distillation des schistes et dans celle du boghead, substance intermédiaire entre les houilles et les schistes. Or, toutes ces matières génératrices des carbures $(C^2H^2)^n + H^2$, ont la double propriété d'être très-riches en hydrogène et de se décomposer à une température relativement peu élevée. Toutefois ce sont encore là des produits naturels, intéressants par leur analogie probable avec ceux qui produisent les pétroles naturels, mais dont la complexité ne permet ni de définir les principes générateurs, ni d'assigner une origine précise aux carbures qui en dérivent.

Il en est autrement lorsque ces mêmes carbures sont obtenus par la décomposition de certains composés définis. En décomposant par la chaleur les butyrates, par exemple, j'ai réussi à isoler les premiers termes de la série, c'est-à-dire le formène, C^2H^4, et l'hydrure d'éthylène, C^4H^6. Nous touchons ici à l'explication théorique de l'origine de ces carbures. Remarquons en effet que l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, devrait fournir par une réac-

tion régulière l'hydrure de propylène, C^6H^8,



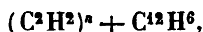
$$C^8H^8O^4 - C^2O^4 = C^6H^8,$$

et que l'hydrure de propylène n'est autre chose que du formène tricondensé, $3C^2H^4 - H^4$ (*voir* p. 264). La décomposition de l'hydrure de propylène naissant, composé qui ne possède pas une stabilité suffisante pour subsister à l'exclusion de tout autre dans les conditions de l'expérience, pourra donc engendrer d'abord l'hydrure d'éthylène ou formène bicondensé, $2C^2H^4 - H^2$, puis le formène lui-même. C'est en vertu d'actions analogues, mais toujours en partant de composés plus condensés, que l'on peut expliquer par des considérations analytiques la formation simultanée des carbures contenus dans les huiles de pétrole, de schiste, etc.

L'étude des carbures pyrogénés nous offre encore d'autres exemples, propres à manifester toute l'étendue des applications fournies par le principe des condensations simultanées.

Ainsi, parmi les produits de la distillation de la houille, on trouve toute une série de carbures d'hydrogène homologues, tels que la benzine, bouillant à 80 degrés . . . . $C^{12}H^6$
le benzoène ou toluène, bouillant à 105 degrés. $C^{14}H^8$
le xylène . . . . $C^{16}H^{10}$
le cumolène . . . . $C^{18}H^{12}$
le cymène . . . . $C^{20}H^{14}$
etc.

Ces corps diffèrent encore entre eux par un certain nombre de fois C^2H^2; ils peuvent être envisagés comme de la benzine, accrue du carbure C^2H^2 inégalement condensé, c'est-à-dire



$$(C^2H^2)^n + C^{12}H^6,$$

ou bien encore, en remarquant que la benzine présente la même formule que l'acétylène tricondensé,



$$(C^2H^2)^n + (C^4H^2)^3.$$

Toute cette série peut être regardée comme formée par un même carbure générateur, uni avec le formène diversement condensé, toujours conformément aux principes développés page 263. Ses termes sont plus stables que ceux des séries précédentes; ils prennent naissance soit par la décomposition d'une matière fixe riche en carbone, pauvre en hydrogène, et plus pauvre encore en oxygène; soit par l'influence d'une température rouge soutenue pendant quelque temps. Cette influence détermine le départ d'une partie de l'hydrogène, précisément comme dans la formation de l'acétylène. Le carbure résultant, plus ou moins condensé lui-même, se combine avec un ou plusieurs équivalents du formène naissant, auquel il communique une partie de sa stabilité.

Parmi les corps oxygénés on rencontre également de nombreuses applications du principe des condensations simultanées. Commençons en effet par les produits auxquels la nature donne naissance, tels que les corps gras naturels, et montrons qu'ils obéissent aux mêmes lois que les composés artificiels.

Le beurre est formé par le mélange de diverses matières grasses. Chacune d'elles est constituée par l'union de la glycérine avec un acide gras. Voici les formules des principaux de ces acides. Ce sont :

l'acide arachique. . . . . $C^{40}H^{40}O^4$
l'acide stéarique . . . . $C^{36}H^{36}O^4$
l'acide margarique . . . . $C^{32}H^{32}O^4$
l'acide caprique . . . . $C^{20}H^{20}O^4$
l'acide caprylique. . . . . $C^{16}H^{16}O^4$

l'acide caproïque. . . . . $C^{12}H^{12}O^4$
l'acide butyrique. . . . . $C^8 H^8 O^4$

On peut représenter tous ces acides par la formule générale



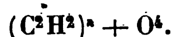
$$(C^2H^2)^n + O^4.$$

La même relation s'observe entre les acides contenus dans la plupart des corps gras naturels, soit d'origine végétale, soit d'origine animale : ce qui prouve que les conditions dans lesquelles ces corps sont engendrés par la nature se rattachent au principe des condensations simultanées.

En vertu de ce même principe nous pouvons reproduire d'un seul coup un grand nombre de ces acides dans nos laboratoires. Si, par exemple, nous oxydons l'huile d'olive par l'acide nitrique, nous obtenons toute une série d'acides volatils, compris dans la même formule que les acides naturels qui précèdent. Tels sont :

l'acide caprique . . . . $C^{20}H^{20}O^4$
l'acide pélargonique. . . . . $C^{18}H^{18}O^4$
l'acide caprylique. . . . . $C^{16}H^{16}O^4$
l'acide œnanthylique . . . . $C^{14}H^{14}O^4$
l'acide caproïque. . . . . $C^{12}H^{12}O^4$
l'acide valérianique. . . . . $C^{10}H^{10}O^4$
l'acide butyrique. . . . . $C^8 H^8 O^4$
l'acide propionique. . . . . $C^6 H^6 O^4$
l'acide acétique . . . . $C^4 H^4 O^4$
etc.,

en un mot toute la série des acides qui renferment 4 équivalents d'oxygène,



$$(C^2H^2)^n + O^4.$$

Vous voyez ces composés former une couche huileuse dans le récipient que je mets sous vos yeux, et qui com-

munique avec une cornue où nous avons opéré à l'avance l'oxydation de l'huile d'olive. En résumé, nous observons ici une condensation simultanée artificielle, analogue avec celles que manifeste la nature.

L'origine de la première nous met d'ailleurs sur la voie de l'origine de la seconde. En effet, tous ces acides peuvent être regardés comme produits, et sont produits en effet dans nos laboratoires par l'oxydation d'un terme plus ou moins élevé de la même série, tel que l'acide stéarique, $C^{36}H^{36}O^4$. Le carbure C^2H^2, c'est-à-dire le résidu forménique accumulé dans ce composé, se brûle peu à peu et par équivalents successifs : d'où résulte la série des homologues moins condensés que le composé primitif.

Cette même combustion graduelle, donnant lieu à la fois à toute une série de corps homologues, produit encore un autre phénomène dans nos oxydations artificielles. En effet, en même temps que la série des acides volatils, $(C^2H^2)^nO^4$, on obtient une série d'acides fixes, également homologues. Tels sont :

l'acide subérique.	$C^{16}H^{12}O^8$
l'acide adipique.	$C^{12}H^{10}O^8$
l'acide succinique.	$C^8H^6O^8$
l'acide oxalique.	$C^4H^2O^8$

etc.

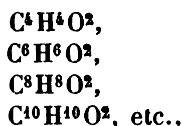
C'est le mélange de ces acides qui cristallise dans la cornue que je vous ai présentée tout à l'heure, et qui résulte de l'oxydation de l'huile d'olive. Tous ces acides fixes diffèrent entre eux par $(C^2H^2)^n$; la formule générale qui les représente est la suivante :



$$(C^2H^2)^n + C^4H^2O^8.$$

On peut également produire en vertu d'une oxydation toute une série d'aldéhydes homologues. Ainsi, en oxy-

dant par l'acide chromique certaines substances, telles que la fibrine, l'albumine, etc., on obtient simultanément les aldéhydes suivants :


$C^4H^4O^2$,
$C^6H^6O^2$,
$C^8H^8O^2$,
$C^{10}H^{10}O^2$, etc.,

qui tous peuvent être représentés par la formule générale $(C^2H^2)^n + O^2$.

De même, dans la distillation sèche des acétates, des butyrates, etc., on obtient la série des acétones représentés par cette même formule $(C^2H^2)^n + O^2$.

Ces phénomènes de condensation simultanée s'étendent aux alcools eux-mêmes. En effet, dans la fermentation alcoolique, on obtient non-seulement l'alcool ordinaire, qui est le produit principal, mais aussi une petite quantité de divers autres alcools, qui diffèrent de l'alcool par $(C^2H^2)^n$. Tels sont les corps suivants :

alcool ordinaire	$C^4H^6O^2$
alcool propylique	$C^6H^8O^2$
alcool butylique	$C^8H^{10}O^2$
alcool amylique	$C^{10}H^{12}O^2$
alcool caproïque	$C^{12}H^{14}O^2$
etc.,	

et d'autres encore probablement. Tous correspondent à la formule $(C^2H^2)^n + H^2O^2$.

Voici un dernier exemple de condensation simultanée, relatif à la fonction des alcalis. En distillant les matières animales, on obtient un liquide pyrogéné, désigné sous le nom d'*huile animale de Dippel*, et qui renferme, entre autres produits, deux séries d'alcalis homologues, à savoir, d'une part :


la méthylammine . . . . C^2H^5Az

l'éthylammine. . . . . C^4H^7Az
la butylammine . . . . $C^8H^{11}Az$
etc.,
tous représentés par $(C^2H^2)^n + AzH^3$;
et d'autre part :
la phénolammine ou aniline. . . . . $C^{12}H^7Az$
la benzylammine ou toluidine. . . . . $C^{14}H^9Az$
la xylénammine.. . . . . $C^{16}H^{11}Az$
etc.,
tous représentés par $(C^2H^2)^n + C^{12}H^7Az$.

Ainsi nous pouvons observer dans une même condition génératrice la formation d'une série entière de carbures homologues, la formation d'une série d'acides homologues, la formation d'une série d'aldéhydes homologues, la formation d'une série d'alcools homologues, la formation d'une série d'alcalis, toujours homologues.

Tous ces faits se rattachent à une même notion générale, celle de la condensation simultanée. Tous ceux que je viens de citer reposent d'ailleurs, soit sur l'étude des composés naturels, soit sur l'étude des produits artificiels obtenus par voie d'analyse et de décomposition.

VINGT-DEUXIÈME LEÇON.

(17 Mai 1864.)

Condensation simultanée des carbures d'hydrogène (fin).

SOMMAIRE. — On applique dans l'ordre de la synthèse le principe de condensation simultanée. — Production des carbures $(C^2H^2)^n$ au moyen du gaz des marais naissant.

Distillation de l'acétate de soude. — Appareils.

Principes de la distillation des liquides mélangés. — Mélanges inséparables. — Distillation systématique des bromures d'hydrocarbures.

Régénération des carbures d'hydrogène libres. — Leur étude.

Messieurs,

Nous avons indiqué les principes généraux de la condensation simultanée. Nous avons montré comment on obtenait simultanément et dans une foule de circonstances, tantôt une série de corps représentés par des formules multiples les unes des autres, et représentant les condensations successives du premier terme de la série; tels sont les carbures pyrogénés. . . . . . . $(C^2H^2)^n$; tantôt une série de corps entre lesquels existent des différences multiples les unes des autres et qui répondent en quelque sorte à l'addition d'un composé constant avec les divers états d'un même carbure inégalement condensé; tels sont :

les carbures pyrogénés.	$(C^2H^2)^n + H^2$ $(C^2H^2)^n + C^{12}H^6$
les alcools de fermentation. . . .	$(C^2H^2)^n + H^2O^2$
les aldéhydes préparés par l'oxydation des albuminoïdes	$(C^2H^2)^n + O^2$
les acides d'oxydation et de fermentation.	$(C^2H^2)^n + O^4$ $(C^2H^2)^n + C^4H^2O^8$

les alcalis pyrogénés. . . . . . . $\left\{ \begin{array}{l} (C^2H^2)^n + AzH^3 \\ (C^2H^2)^n + C^{12}H^7Az \end{array} \right.$

etc, etc.

Enfin nous avons indiqué comment la formation simultanée de chaque série de corps homologues pouvait être rattachée, soit directement, soit par la combinaison d'un premier terme générateur, aux diverses condensations du carbure C^2H^2; ou bien encore à la combinaison successive de plusieurs équivalents de formène C^2H^4, ce qui est une autre forme de la même idée. A ce point de vue, la théorie des condensations simultanées n'est même pas limitée à la production des corps homologues, puisque le terme constant qui se répète sans cesse dans cette théorie peut être soit un carbure quelconque, soit même un autre composé.

Cependant, le rôle que nous avons attribué au carbure générateur, dans les exemples précédents, est plutôt virtuel que réel; car nous avons eu recours, pour produire les corps diversement condensés qui constituent chaque série, à des phénomènes d'analyse. C'est toujours en décomposant un corps plus compliqué que nous avons obtenu une série entière de corps plus simples et moins condensés. Ainsi, les carbures $(C^2H^2)^n$, depuis C^4H^4 jusqu'à $C^{20}H^{20}$, ont été obtenus par la décomposition de l'acide oléique, c'est-à-dire d'un composé $C^{36}H^{34}O^4$, plus compliqué que tous ces carbures. Le même acide oléique, oxydé par l'acide nitrique, a fourni la série des acides $(C^2H^2)^n + O^4$, tous plus simples que lui, depuis l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, jusqu'à l'acide caprique, $C^{20}H^{20}O^4$, etc. C'est pourquoi dans tous les cas où la série des corps inégalement condensés s'obtient par une même réaction, et jusqu'à l'époque de mes recherches, on avait admis que la condensation du carbone va en diminuant d'une ma-

nière nécessaire dans les dérivés homologues et simultanés, à partir de celle du corps générateur.

Ce sont ces recherches que je vais exposer maintenant : elles ont pour objet de transporter dans l'ordre de la synthèse les principes de la condensation simultanée révélés par l'analyse. *A priori*, je le répète, toutes les condensations que nous avons citées peuvent être ramenées à la condensation du carbure C^2H^2, ou si l'on aime mieux, du carbure C^2H^4, envisagé comme générateur commun de tous les corps homologues. Mais pour démontrer que cette explication correspond à la réalité des choses, il faut recourir comme toujours à la synthèse, c'est-à-dire produire réellement et en même temps, par la condensation du formène lui-même, C^2H^4, toute la série des carbures $(C^2H^2)^n$. La formation de ces carbures fondamentaux à l'aide du gaz des marais, si elle peut être obtenue, présentera même une signification plus générale au point de vue du problème de la synthèse organique, puisque chacun de ces carbures doit être regardé comme le générateur effectif et en quelque sorte le radical de tous les autres composés qui renferment le même nombre d'équivalents de carbone.

Voici les relations qu'il s'agit de réaliser en produisant les différents termes de la série $(C^2H^2)^n$:

1° 2 équivalents de formène réunis, avec séparation de la moitié de leur hydrogène (*voir* p. 263), doivent produire le carbure . . . . $(C^2H^4 - H^2)^2$
c'est-à-dire l'éthylène . . . . C^4H^4

2° 3 équivalents de formène, réunis de la même manière, doivent produire le carbure . . . . $(C^2H^4 - H^2)^3$
c'est-à-dire le propylène . . . . C^6H^6

3° 4 équivalents de formène, réunis de la même manière, doivent produire le

carbure . . . . $(C^2 H^4 - H^2)^4$
c'est-à-dire le butylène . . . . $C^8 H^8$

4° 5 équivalents de formène, toujours réunis de la même manière, doivent produire le carbure . . . . $(C^2 H^4 - H^2)^5$
c'est-à-dire l'amylène . . . . $C^{10}H^{10}$
etc.

Or cette condensation simultanée et indéfinie ne répond pas simplement à des relations de formules, déduites des considérations développées dans la dix-septième Leçon; mais je vais établir par des expériences rigoureuses qu'elle se manifeste réellement aux dépens du formène naissant, toutes les fois que les conditions de stabilité des carbures condensés se trouvent réalisées. En d'autres termes, ces corps se forment dans diverses circonstances où le formène prend naissance à une température assez basse pour rendre possible l'existence des carbures condensés.

Citons un certain nombre de faits caractéristiques. On sait que le formène est produit dans la distillation sèche des formiates et dans celle des acétates : or dans ces deux distillations, sa formation coïncide avec celle des carbures condensés. Soit d'abord les formiates, c'est-à-dire les dérivés immédiats de l'oxyde de carbone. Dans la distillation des formiates, une portion sensible du formène se condense sous forme d'éthylène : nous avons déjà signalé ce fait. Il suffira d'ajouter qu'une trace de propylène se produit en même temps; on isole même des carbures plus condensés.

Mais c'est surtout dans la distillation des acétates que le gaz des marais, et par conséquent les carbures condensés, peuvent être obtenus en abondance. Observons encore que la formation de ces carbures aux dépens des acétates représente un phénomène de synthèse, et même un phé-

nomène de synthèse totale, quoiqu'un peu plus éloignée des éléments que la formation des mêmes carbures au moyen des formiates, dérivés de l'eau et de l'oxyde de carbone. En effet, parmi les carbures des acétates, il en est qui renferment le carbone dans un état de condensation plus grande, non-seulement que le formène, leur générateur indirect, mais aussi que l'acide acétique, leur générateur direct: tandis que l'acide acétique renferme 4 équivalents de carbone, le propylène, le butylène, l'amylène, etc., renferment 6, 8 et 10 équivalents de carbone. L'acide acétique étant d'ailleurs compris parmi les corps déjà formés à l'aide des éléments, en tant que dérivé du formène, tous les carbures que nous allons obtenir peuvent être obtenus, en définitive, par synthèse totale, en partant du carbone et de l'hydrogène.

Décrivons l'expérience avec ses manipulations principales, sa discussion et ses démonstrations : vous aurez ainsi une idée plus complète de la marche suivie dans la recherche des vérités scientifiques.

Pour faire cette expérience, on prend de l'acétate de soude sec et fondu à l'avance; on l'introduit dans une cornue de terre, on le chauffe à la température la plus basse possible, à l'aide de quelques charbons. Plus on se rapproche de la limite inférieure de la décomposition, c'est-à-dire de 400 à 500 degrés, sans cependant conduire la réaction avec trop de lenteur, plus la quantité de carbures condensés est considérable.

Au sortir de la cornue les produits de la décomposition traversent un flacon vide et refroidi, destiné à condenser les produits et liquides empyreumatiques, tandis que les gaz sont entraînés plus loin,

On peut déterminer la nature de ces gaz par divers procédés. On peut d'abord les analyser directement : on

reconnaît ainsi que, pendant les premiers instants, ils contiennent jusqu'à 14 pour 100 de carbures condensés; plus tard, cette proportion va en diminuant; pendant les derniers moments les gaz ne contiennent plus, pour ainsi dire, que du formène mélangé d'hydrogène.

Mais ce genre d'analyse ne nous satisfait pas complétement : nous avons vu, en effet, qu'il est nécessaire, pour être certain de la formation des carbures d'hydrogène, de les obtenir en nature et de leur faire traverser un certain nombre de combinaisons définies; ce qui permet de les soumettre aux épreuves critiques convenables, de discuter leur constitution et de démontrer leur identité avec les corps naturels ou artificiels dont on cherche à établir la production synthétique.

Pour remplir ces conditions, il faut d'abord séparer les carbures condensés du formène, car la masse prépondérante de ce dernier rend leur étude plus difficile. On y parvient en faisant agir sur le mélange gazeux le brome, lequel est sans action sur le gaz des marais à la température ordinaire, tandis qu'il se combine avec les carbures plus condensés et donne naissance aux composés suivants :

avec l'éthylène.	C^4H^4
il produit le bromure d'éthylène	$C^4H^4Br^2$
avec le propylène	C^6H^6
il produit le bromure de propylène	$C^6H^6Br^2$
avec le butylène.	C^8H^8
il produit le bromure de butylène	$C^8H^8Br^2$
avec l'amylène.	$C^{10}H^{10}$
il produit le bromure d'amylène	$C^{10}H^{10}Br^2$
etc.	

Pour obtenir ces composés, il suffit de faire passer les gaz, à leur sortie de l'appareil, dans un flacon laveur contenant du brome sous une couche d'eau. A la suite

on place un second flacon contenant une lessive alcaline, destinée à arrêter les vapeurs du brome entraîné et l'acide bromhydrique formé dans la réaction. Dans ces conditions, quelques kilogrammes d'acétate de soude fournissent plusieurs centaines de grammes d'un mélange des bromures indiqués précédemment et compris dans la formule générale $(C^2H^2)^nBr^2$.

L'opération terminée, le flacon où se trouve le brome contient maintenant deux couches : la couche supérieure est de l'eau, contenant l'acide bromhydrique ; la couche inférieure renferme les bromures, dissous dans un excès de brome. On agite avec précaution ce dernier liquide avec de la potasse qui enlève le brome, l'acide bromhydrique, et détruit en même temps quelques produits bromés accessoires, dérivés de substances empyreumatiques. Quand la liqueur est décolorée, on décante la couche aqueuse et on lave à plusieurs reprises avec de l'eau les bromures qui se précipitent sous la forme d'une couche liquide et pesante. On obtient ainsi un mélange suffisamment pur et constitué par les divers bromures indiqués ci-dessus. Il est à remarquer que dans ce mélange le bromure de propylène, carbure dans lequel la molécule du formène est trois fois condensée, se trouve prédominant.

Pour séparer ces bromures, on opère par voie de distillation fractionnée, en s'appuyant sur les différences qui existent entre leurs points d'ébullition. En effet :

le bromure d'éthylène bout à	131 degrés
le bromure de propylène bout à.	148 »
le bromure de butylène bout à	164 »
le bromure d'amylène bout à.	180 »

l'ébullition de ce dernier sous la pression atmosphérique est d'ailleurs accompagnée d'un commencement d'altération. Quant aux bromures plus condensés, qui se

trouvent dans le mélange en quantité notable, ils ne distillent sous la pression ordinaire qu'à une température plus élevée et en se décomposant en grande partie, avec production d'acide bromhydrique et de substances charbonneuses. Si l'on voulait séparer également ces corps, la distillation devrait être terminée dans le vide : ce qui permettrait d'opérer à une température plus basse.

On commence donc par soumettre le mélange bromuré à la distillation. Il entre en ébullition à une température un peu inférieure à 130 degrés, ce qui tient à la présence d'une petite quantité d'eau. A mesure que la distillation continue, la température de l'ébullition du liquide va en augmentant peu à peu, régulièrement, sans sauts brusques, jusque vers 180 degrés, terme auquel on arrête l'opération.

Il s'agit maintenant de séparer les bromures les uns des autres par distillation; mais pour vous faire comprendre la marche que nous allons suivre, il est indispensable d'exposer d'abord quelques principes généraux sur la distillation des liquides mélangés.

Pour qu'un liquide pur entre en ébullition, il est nécessaire de le porter à une température telle, que la tension de sa vapeur fasse équilibre à la pression atmosphérique; il faut, en outre, détruire la cohésion qui tient ses parties assemblées en une masse continue. Cette dernière condition est en général facile à remplir de diverses manières : nous n'insisterons pas autrement sur ce qui la concerne, parce qu'elle ne présente rien de spécial dans le cas des mélanges.

Soient maintenant deux liquides mélangés, il faudra de même les porter à une température telle, que la tension exercée par la vapeur du mélange fasse équilibre à la pression atmosphérique. C'est cette condition qui règle

l'ébullition; aussi est-il nécessaire de commencer par la définir avec exactitude. Si les deux liquides n'exerçaient l'un sur l'autre aucune action réciproque, cette température serait nécessairement moins élevée que celle à laquelle le plus volatil, envisagé isolément, entrerait en ébullition. En effet, les tensions des deux liquides s'ajouteraient, conformément au principe connu qui règle le mélange de deux corps gazeux. Soit, par exemple, un mélange d'alcool et d'eau. L'alcool pur bout à 78 degrés; l'eau à 100 degrés. A la température de 78 degrés, l'alcool possède une tension représentée par une colonne verticale de mercure égale à $0^m,76$; l'eau possède une tension égale à $0^m,33$. A 78 degrés, un mélange formé par ces deux liquides, s'ils n'exerçaient aucune action réciproque, devrait posséder une tension égale à $1^m,09$, c'est-à-dire notablement supérieure à la pression atmosphérique. Le mélange devrait donc entrer en ébullition à une température plus basse que 78 degrés, et qui serait précisément celle où les tensions réunies feraient équilibre à la pression atmosphérique. Ce serait, d'après les tables de M. Regnault, entre 69 et 70 degrés, la tension de la vapeur d'eau étant à 70 degrés de $0^m,23$, et celle de la vapeur d'alcool, de $0^m,54$, à cette même température. Soient encore, pour prendre un exemple dans le mélange des bromures que nous voulons distiller, soient le bromure d'éthylène et le bromure de propylène mélangés; la tension de vapeur du premier, c'est-à-dire du plus volatil, est de $0^m,76$ à la température de 131 degrés; à cette même température, le second, dont le point d'ébullition est plus élevé de 17 degrés, possède une tension de vapeur qui ne nous est pas connue exactement, mais que l'on peut évaluer à $0^m,50$ environ. Si les tensions s'ajoutaient simplement à cette température de 131 degrés,

le mélange aurait une tension de vapeur égale à $1^m,26$; le point d'ébullition devrait donc être très-inférieur à cette température, qui est celle à laquelle le plus volatil des corps mélangés entre en ébullition.

Mais la relation que nous venons de rappeler et qui règle la tension des gaz mélangés ne s'applique pas à la tension des vapeurs fournies par deux liquides mélangés. En général, d'après les expériences de M. Magnus et de M. Regnault, toutes les fois que deux liquides se dissolvent réciproquement, la tension de la vapeur émise par le mélange est moindre que la somme des tensions des deux liquides pris isolément; dans la plupart des cas, elle ne dépasse pas celle du plus volatil; souvent même elle lui est inférieure. C'est ainsi qu'un mélange de 6 parties d'eau et de 94 parties d'alcool possédera une tension de $0^m,76$ à 78 degrés, au lieu de $1^m,03$, et ne pourra entrer en ébullition au-dessous de cette température.

Non-seulement la tension de vapeur exercée par un mélange de deux liquides qui se dissolvent l'un l'autre est moindre que la somme des tensions isolées, mais elle varie avec la proportion des deux liquides mélangés; c'est là un point capital dans la distillation des mélanges. Plus le liquide le moins volatil domine, plus la tension du mélange diminue. Mais toutes les fois qu'il n'y a pas de combinaison proprement dite, la tension réelle demeure en général comprise entre les tensions qu'exerceraient les deux liquides pris isolément. A une température donnée, elle est la plupart du temps moindre que la tension du plus volatil, mais plus grande que la tension du moins volatil. Les mêmes variations s'observent dans l'étude des points d'ébullition. Tous ces résultats sont faciles à comprendre, puisque l'action réciproque qui tend à affai-

blir la somme des tensions dépend des masses respectives des deux corps mélangés.

Ces faits entraînent diverses conséquences intéressantes, relativement aux proportions des deux liquides qui passeront successivement à la distillation, et aux variations du point d'ébullition du mélange, pendant le cours de cette même distillation.

Au moment où l'ébullition s'établit et où la distillation commence, les deux liquides se vaporisent ensemble, suivant une proportion déterminée par les tensions de leurs vapeurs respectives. Si l'on connaissait cette tension pour chacune des vapeurs, dans les conditions de l'expérience, ainsi que la densité réelle de cette vapeur, dans les mêmes conditions, il suffirait de multiplier la tension de chaque vapeur par sa densité, pour déterminer le poids de cette vapeur compris dans un certain volume. Or, le rapport entre les deux produits relatifs à l'une et à l'autre vapeur règle la distillation; car ces produits représentent les poids des deux vapeurs qui passent en même temps à la distillation. Si leur rapport était connu à chaque instant, il nous indiquerait la composition du liquide distillé.

Dans l'état actuel de la science, nous ne pouvons pas en général calculer ce rapport avec certitude; cependant on obtient dans la plupart des cas des résultats qui marchent suivant le même sens que la réalité, pourvu que l'on admette que chaque vapeur possède sa densité théorique, mais que sa tension est diminuée selon une proportion d'autant plus considérable que le liquide qui la fournit est moins abondant dans le mélange.

Examinons les divers cas qui peuvent se présenter. Dans le cas le plus ordinaire, le liquide le plus volatil sera entraîné d'abord en quantité plus grande que le liquide le moins volatil; cependant ce dernier passera à

la distillation dès le commencement de l'expérience. A mesure qu'elle se poursuivra, la proportion du liquide le moins volatil augmentant graduellement dans le résidu, la tension totale des vapeurs diminuera peu à peu, et le point d'ébullition s'élèvera.

Le point d'ébullition change donc incessamment par le fait de la distillation. Il change à cause de l'action réciproque qui s'exerce entre les deux liquides; car s'il n'y avait point d'action réciproque, la somme des deux tensions, qui règle le point d'ébullition, ne serait pas influencée par le rapport variable des masses des deux liquides contenus dans la cornue : dès lors les poids des deux liquides qui distillent à chaque instant demeureraient entre eux dans un rapport constant. Mais il n'en est pour ainsi dire jamais ainsi : la tension, le point d'ébullition, la composition du liquide distillé varient continuellement. L'élévation du point d'ébullition en particulier a lieu d'une manière continue, depuis la température d'ébullition initiale, jusqu'au moment où l'on atteint le point d'ébullition du liquide le moins volatil.

Les portions qui distillent à mesure renferment en général les deux liquides : seulement ils contiennent une quantité décroissante du liquide le plus volatil, et croissante du liquide le moins volatil. Un mélange d'eau et d'alcool, par exemple, ne donne pas, lorsqu'on le distille, de l'alcool pur; la température à laquelle il bout va en augmentant, et le liquide que l'on obtient est de plus en plus hydraté, à mesure qu'avance la distillation.

Mais il ne faudrait pas croire, et c'est ici le point délicat, que l'on puisse parvenir à séparer complétement deux liquides par la voie des distillations, même répétées à plusieurs reprises. Il n'en sera ainsi que dans des cas

exceptionnels. Le plus souvent on obtiendra, à côté d'un liquide à peu près pur, un mélange renfermant les deux corps, mélange constitué suivant des proportions fixes et désormais inséparable par distillation.

Il suffit, pour obtenir un mélange inséparable, que les deux corps se trouvent associés dans la partie qui distille suivant les mêmes proportions que dans le liquide en ébullition. A partir de ce moment, les conditions de la distillation restent constantes: le produit obtenu restera donc également constant, et toute séparation sera devenue impossible. Pour un mélange d'eau et d'alcool, un pareil système est celui qui renferme environ 6 pour 100 d'eau. Il en est de même d'un mélange de sulfure de carbone et d'alcool renfermant 9 centièmes d'alcool.

De tels mélanges inséparables et à point d'ébullition fixe existent pour la plupart des liquides mélangés deux à deux. Ce n'est que dans des conditions très-particulières qu'ils ne se réalisent pas : il faudrait pour cela que dans tous les mélanges formés par deux liquides donnés, la tension du liquide le moins volatil se trouvât affaiblie suivant une proportion plus forte que celle du liquide le plus volatil, et sans qu'un rapport inverse dans les densités de vapeur vînt établir une compensation.

Or, lorsqu'un tel mélange est possible, il est facile de prouver qu'il tend à se produire d'une manière nécessaire dans le cours des distillations. Soient, par exemple, divers mélanges de sulfure de carbone et d'alcool : nous savons que le mélange inséparable renferme 9 parties d'alcool et 91 parties de sulfure de carbone. Supposons d'abord une proportion d'alcool supérieure à 9 centièmes : les premiers produits distillés seront moins riches en alcool que ceux qui resteront dans

la cornue; ils se rapprocheront donc du mélange inséparable, tandis que le contenu de la cornue tendra vers l'alcool pur. Une nouvelle distillation suffira le plus souvent pour obtenir un premier produit constitué par le mélange inséparable, tandis que d'autre part on parviendra définitivement à l'alcool pur.

Si nous opérons au contraire sur un mélange plus riche en sulfure de carbone, les premières parties distillées entraîneront, en même temps que le sulfure, la totalité de l'alcool, et il restera du sulfure à peu près pur à la fin de la distillation. L'expérience prouve qu'il en est réellement ainsi. Ce résultat est remarquable, parce qu'il montre que le liquide le plus volatil peut passer le dernier dans les distillations, si sa masse est prédominante. Dans cette circonstance, d'ailleurs, les premières parties se rapprochent, comme tout à l'heure, du mélange inséparable : elles y parviendront à la suite de nouvelles distillations.

Les faits que je viens d'exposer sont d'une application très-générale, bien qu'ils aient été souvent méconnus, et que l'on ait pris plus d'une fois des mélanges inséparables, et à point d'ébullition fixe, pour des produits définis.

Ce n'est pas qu'il soit impossible de séparer dans d'autres conditions de semblables mélanges, formés sous la pression ordinaire; il suffirait d'opérer la distillation sous une pression différente, dans le vide par exemple. En effet, lorsque la pression extérieure varie, la température d'ébullition change : or, les tensions de vapeur ne varient pas pour les deux liquides proportionnellement aux températures. Par le fait d'un abaissement de température, la tension du liquide le moins volatil s'affaiblit en général davantage que celle du plus volatil, et une certaine séparation devient dès lors possible.

Nous n'avons parlé jusqu'ici que de la distillation des

mélanges divers formés par deux liquides : c'est le cas le plus simple et celui dont la théorie peut être établie avec le plus de certitude, en se fondant sur les données expérimentales. Mais il n'est pas douteux que des faits de même nature, au moins comme signification générale, ne se présentent dans la distillation des mélanges qui renferment trois, quatre liquides ou davantage.

Ces principes étant posés, nous allons en faire l'application à la séparation par distillation des bromures formés par les carbures condensés; je parle de ceux que nous avons obtenus dans la distillation de l'acétate de soude.

Le mélange de ces bromures commence, nous l'avons dit, à bouillir vers 130 degrés. On recueille le liquide qui passe dès le premier instant; la température s'élève peu à peu et atteint bientôt 135 degrés : à ce moment, on met à part le liquide déjà distillé. On continue la distillation et on recueille séparément :

Un second liquide qui passe de 135 à 145 degrés;

Un troisième liquide, de 145 à 150 degrés;

Un quatrième liquide, de 150 à 160 degrés;

Un cinquième liquide, de 160 à 170 degrés environ;

Et enfin un sixième liquide, de 170 à 185 degrés environ.

Au delà de cette limite, dans les conditions où nous nous sommes placés, les produits éprouvent une décomposition partielle.

Le premier liquide (jusqu'à 135 degrés) est très-riche en bromure d'éthylène, et contient de petites quantités de bromure de propylène et des bromures supérieurs.

Le second (135-140 degrés) est un mélange de ces deux bromures à proportion presque égale, avec quelques traces des autres.

Le troisième (145-150 degrés) contient surtout du bromure de propylène.

Le quatrième (150-160 degrés) est un mélange de bromure de propylène et de butylène, renfermant des traces de bromure d'éthylène, de bromure d'amylène et des bromures moins volatils.

Le cinquième (160-170 degrés) est riche surtout en bromure de butylène.

Et enfin le sixième (170-180 degrés) est un mélange de bromures de butylène et d'amylène, souillé par quelques traces des produits plus condensés et des produits moins condensés.

Quant aux produits plus condensés, ils restent en majeure partie dans la cornue; si on voulait les isoler, il faudrait en opérer la distillation dans le vide, de façon à abaisser la température de leur ébullition au-dessous de celle de leur décomposition. Mais nous n'en parlerons pas davantage.

L'ensemble des opérations précédentes, dirigées par la connaissance préalable des points d'ébullition des divers bromures, constitue ce que j'appellerai la *première série de distillations*. Elle ne donne lieu à aucune séparation absolue, mais à des systèmes nouveaux, relativement plus simples que le mélange primitif. Dans quelques-uns, un bromure déterminé prédomine : tels sont le premier, le troisième et le cinquième des liquides recueillis; tandis que dans chacun des autres mélanges on rencontre surtout deux bromures en quantités notables, quoique encore accompagnés de traces des autres bromures.

Il s'agit maintenant de séparer chacun des bromures d'éthylène, de propylène, de butylène, et même d'amylène, à l'état de pureté. On opère de la manière suivante, afin de perdre le moins possible de produit.

On commence par traiter d'abord les systèmes les plus

complexes, c'est-à-dire le deuxième, le quatrième et le sixième liquides.

Le second liquide renferme un mélange des bromures d'éthylène et de propylène, avec quelques traces des carbures supérieurs. On le soumet à la distillation : ce liquide avait été recueilli la première fois entre 135 et 145 degrés; il entre cette fois en ébullition vers 130 degrés. Ce point est plus bas que le précédent; c'est que précédemment le point d'ébullition initial de notre système était surélevé par son mélange avec des produits plus fixes. Dans le cours de la seconde distillation la température s'élève peu à peu. On recueille d'abord le liquide qui passe de 130 à 135 degrés; ce liquide est riche en bromure d'éthylène, on le réunit donc au premier liquide de la première distillation. Entre 135 degrés et 145 degrés, il passe un mélange de bromure d'éthylène et de bromure de propylène; on le met de côté. De 145 à 150 degrés, il passe un liquide dans lequel le bromure de propylène domine : on le réunit au troisième liquide obtenu à la même température, lors de la première série de distillations. Enfin, on rejette ce qui reste dans la cornue au-dessus de 150 degrés.

On fait subir au quatrième et au sixième liquide des traitements analogues; on obtient pour chacun d'eux trois produits principaux et un résidu : dans l'un de ces produits, le bromure le plus volatil domine; l'autre est un mélange, et le suivant contient surtout le bromure le moins volatil. Les liquides ainsi préparés sont, comme dans le cas précédent, réunis à leurs analogues, qui avaient été isolés lors de la première série de distillations. L'ensemble de ces nouvelles opérations constitue ce que j'appellerai la *seconde série de distillations*. Elle ne donne lieu encore à aucune séparation absolue.

Nous avons maintenant deux catégories de liquides, savoir :

1re *Catégorie :* le premier, le troisième et le cinquième liquide de la première série de distillations, auxquels on a réuni les produits analogues de la seconde série. Dans ces trois liquides se trouvent concentrés les bromures d'éthylène, de propylène, de butylène. Le bromure d'amylène peut être concentré d'une manière analogue, à l'aide des derniers produits de la redistillation du sixième liquide primitif.

2e *Catégorie :* divers mélanges recueillis dans la seconde série de distillations. La purification des corps contenus dans ces mélanges est à peu près impraticable sous la pression ordinaire : ils tombent dans le cas des mélanges inséparables. Nous pourrions à la vérité les redistiller dans le vide; mais en général on préfère les rejeter.

Au contraire, les liquides de la première catégorie comportent de nouveaux traitements qui constituent la *troisième série de distillations,* celle dans laquelle les produits sont obtenus, sinon absolument purs, du moins dans un état de pureté approximative. Pour y parvenir on redistille chacun d'eux, en recueillant séparément ce qui passe à la température d'ébullition de chaque bromure réputé pur. On obtient ainsi :

1° Du bromure d'éthylène, très-peu abondant;

2° Du bromure de propylène, fort abondant;

3° et 4° Des bromures de butylène et d'amylène, en quantité notable.

On exécute une dernière distillation à point fixe sur chacun de ces bromures (*quatrième série de distillations*). La séparation se trouve alors accomplie, aussi exactement que peut le permettre la méthode des distillations fractionnées. La marche précédente peut d'ailleurs être

regardée comme un type de ce qu'il convient de faire dans tous les cas où l'on veut résoudre un système renfermant plusieurs liquides volatils. Cependant, pour être complet, il faudrait y joindre la distillation dans le vide de chacun des mélanges inséparables, et la même opération sur les liquides qui se décomposent sous la pression ordinaire.

Chacun des bromures obtenus à la suite de la quatrième série de distillations doit être analysé et étudié à part. Après avoir vérifié sa composition et ses propriétés, il importe de le changer en de nouveaux composés caractéristiques, et surtout de reproduire en nature le carbure d'hydrogène qui l'a formé, et qui se trouve désormais isolé de tous les autres. C'est là en effet l'épreuve capitale dans toute recherche synthétique, puisque nous raisonnons sur la formation du carbure d'hydrogène et non sur celle de ses dérivés.

Nous atteindrons facilement ce résultat au moyen d'une méthode indiquée précédemment. Elle consiste à prendre chacun des bromures et à l'introduire dans un tube avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium; on scelle le tube, puis on le chauffe vers 275 degrés, pendant quinze à vingt heures; on obtient ainsi le carbure régénéré. On analyse ce carbure et on le soumet à une série d'épreuves caractéristiques.

Ainsi, l'éthylène peut être combiné avec l'acide sulfurique concentré, puis transformé en éthylsulfate de baryte cristallisé, ce dernier en éther benzoïque, et enfin en alcool.

Le propylène des acétates a été également changé en acide propylsulfurique, en propylsulfate de baryte, en éther propylbenzoïque, etc.

C'est par cette méthode que nous réussissons à prouver

l'identité des carbures des acétates avec les carbures $C^{2n}H^{2n}$, déjà connus et dont la constitution est bien établie. Par là même, nous démontrons la condensation du formène naissant et la nature unitaire des carbures qui résultent de cette condensation.

Le caractère des applications synthétiques auquel donne lieu le principe des condensations simultanées se manifeste ici dans toute son évidence. A la vérité, chacun des produits est moins abondant dans le cas des condensations simultanées que dans le cas des condensations directes. Mais par compensation la multiplicité des produits, formés en vertu d'une même loi générale et qui peuvent devenir à leur tour l'origine de nouvelles formations, donne à la méthode une fécondité pour ainsi dire illimitée.

VINGT-TROISIÈME LEÇON.

(20 MAI 1864.)

Condensations par addition. — Méthodes générales.

SOMMAIRE. — Addition de deux corps doués d'une fonction simple, et pris deux à deux, tels que carbures, alcools, aldéhydes, acides, alcalis, radicaux, etc. — Remarque sur la limite de ces additions.

Procédés d'addition. — Combinaison directe et immédiate; directe et progressive. — La chaleur l'accélère. — Formation des éthers. — Synthèse des corps gras.

Combinaison indirecte sous l'influence de l'état naissant. — Un corps naissant combiné avec un corps libre. — Les éthers. — Synthèse de l'acide benzoïque.

MESSIEURS,

La méthode d'addition consiste à réunir deux principes carbonés, de manière à obtenir un composé unique, renfermant tout le carbone des deux corps primitifs. Les méthodes de condensations dont nous avons exposé les principes ne sont au fond que des cas particuliers compris dans cette méthode d'addition : ce sont les cas dans lesquels les deux principes que l'on réunit sont identiques l'un à l'autre.

Conformément à la marche que nous avons suivie jusqu'ici dans notre exposition des méthodes de synthèse, nous citerons d'abord quelques exemples d'additions, choisis parmi les fonctions principales et destinés à faire voir toute l'étendue de la méthode; puis nous indiquerons les procédés à l'aide desquels on peut réaliser ces additions. Nous chercherons ensuite à préciser la signification générale de ces procédés, au point de vue de la mécanique chimique et de la constitution des

substances résultantes. Enfin, nous les appliquerons à divers cas particulièrement intéressants.

On peut en général ajouter deux à deux tous les corps doués d'une fonction chimique simple, c'est-à-dire les carbures, les alcools, les aldéhydes, les acides, les alcalis. Passons en revue ces divers cas d'addition.

On peut ajouter les éléments d'un carbure d'hydrogène avec ceux d'un autre carbure d'hydrogène, et cela de deux manières différentes. Tantôt le carbone et l'hydrogène des deux corps s'additionnent purement et simplement : ce phénomène a lieu pour l'éthylène et le propylène, qui donnent en effet un éthylpropylène :



$$C^4H^4 + C^6H^6 = C^{10}H^{10}.$$

Tantôt le carbone s'ajoute, mais une certaine élimination d'hydrogène s'opère au même moment : ce phénomène a lieu pour l'hydrure d'éthylène et l'hydrure d'amylène, qui s'unissent à l'état naissant et produisent l'éthylamyle :



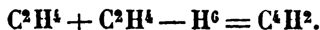
$$C^4H^6 + C^{10}H^{12} - H^2 = C^{14}H^{16}.$$

Le dernier cas est le plus général, ainsi que nous l'avons remarqué en parlant des méthodes de condensation. Rappelons d'ailleurs qu'à cette occasion nous avons cité plusieurs faits comparables à ceux qui nous occupent. C'est ainsi que nous avons vu deux molécules d'amylène se combiner intégralement, en produisant une molécule de diamylène :



$$C^{10}H^{10} + C^{10}H^{10} = C^{20}H^{20};$$

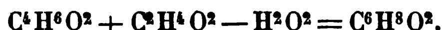
tandis qu'au contraire deux molécules de formène, combinées avec élimination d'hydrogène, ont engendré l'acétylène :



$$C^2H^4 + C^2H^4 - H^6 = C^4H^2.$$

Les principes que nous avons posés à cette occasion (p. 263), pour expliquer la condensation progressive du formène et des autres carbures, sont exactement les mêmes qui président à la réunion de deux carbures d'hydrogène différents par voie d'addition.

Au lieu de réunir deux carbures, on peut ajouter l'un à l'autre deux alcools. Dans ce cas, il n'y a point combinaison intégrale des deux corps, mais élimination des éléments de l'eau; ainsi l'alcool ordinaire et l'alcool méthylique donnent l'éther éthylméthylique :



$$C^4H^6O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^6H^8O^2.$$

Cet éther renferme la totalité du carbone contenu dans les deux alcools générateurs. Remarquons ici que l'on peut considérer l'éther précédent et les corps du même ordre comme formés par la combinaison intégrale d'un carbure d'hydrogène avec un alcool, puisqu'un carbure ne diffère de l'alcool correspondant que par les éléments de l'eau :



$$C^4H^4 + C^2H^4O^2 = C^6H^8O^2.$$

De même, on peut combiner deux aldéhydes l'un à l'autre, en se plaçant dans des conditions spéciales. Ici encore il y a élimination des éléments de l'eau. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on unit l'aldéhyde ordinaire avec l'aldéhyde benzoïque :

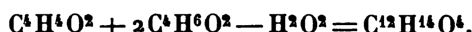


$$C^4H^4O^2 + C^{14}H^6O^2 - H^2O^2 = C^{18}H^8O^2.$$

Le corps que l'on obtient ainsi est lui-même un aldéhyde; c'est l'aldéhyde cinnamique ou essence de cannelle.

On peut aussi combiner un aldéhyde avec un alcool. Il suffit, par exemple, de dissoudre l'aldéhyde ordinaire dans l'alcool absolu pour voir se produire un certain dégagement de chaleur : au bout de quelque temps le

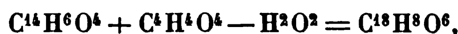
liquide renferme un composé désigné autrefois sous le nom d'*acétal*, mais que je préfère nommer *aldéhyde diéthylique* :



$$C^4H^4O^2 + 2C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{14}O^4.$$

Le nouveau corps renferme tout le carbone des corps qui l'ont engendré, mais il y a eu perte des éléments de l'eau.

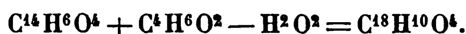
Venons à la fonction acide. On peut combiner, comme l'a montré Gerhardt, les acides entre eux. L'acide acétique et l'acide benzoïque donnent par leur réunion l'acide acétobenzoïque :



$$C^{14}H^6O^4 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{18}H^8O^6,$$

lequel renferme tout le carbone des acides primitifs; mais il a perdu un certain nombre d'équivalents d'eau.

Un cas bien autrement important est celui dans lequel on combine les acides avec les alcools, c'est-à-dire la formation des éthers composés. L'acide benzoïque et l'alcool ordinaire produisent, par exemple, l'éther benzoïque, avec séparation des éléments de l'eau :



$$C^{14}H^6O^4 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^{18}H^{10}O^4.$$

Ce résultat peut encore être envisagé comme l'union de l'acide avec un carbure correspondant à l'alcool :



$$C^{14}H^6O^4 + C^4H^4 = C^{18}H^{10}O^4;$$

une telle addition de carbure et d'acide s'opère en effet directement avec les hydracides.

Citons encore les combinaisons de la glycérine avec les acides, et notamment les corps gras neutres, dont la synthèse rentre dans les phénomènes d'addition qui nous occupent en ce moment.

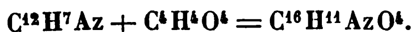
d'eau, en produisant l'éthyla-



$O^2 = C^{16}H^{11}Az$;

carbone contenu
ncore l'envisager
ec le carbure

lcalis avec les aldé-
s produits résultant de
avec l'aldéhyde.
, par l'union des alcalis avec les
cas d'addition les plus simples et
s. Ici la combinaison est intégrale, et il
général séparation d'oxygène et d'hydro-
acide acétique et l'aniline, par exemple, s'unis-
intégralement, en produisant l'acétate d'aniline :

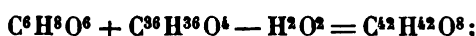


$$C^{12}H^7Az + C^4H^4O^4 = C^{16}H^{11}AzO^4.$$

Terminons cette énumération en rappelant que les mides se comportent fréquemment à la façon des alcalis; ue les radicaux métalliques composés peuvent s'unir oit aux alcools naissants, soit aux acides, etc., etc.; nais je crois superflu de m'étendre davantage, car les xemples précédents suffisent amplement pour montrer oute la généralité de la méthode d'addition. En résumé, n peut dire qu'un composé organique quelconque, doué l'une fonction simple, peut être combiné avec un autre omposé quelconque, doué comme le premier d'une fonc-ion simple.

Cependant ces additions ne se produisent pas d'une

On peut, par exemple, ajouter au carbone de la glycérine le carbone de 1 équivalent d'acide stéarique :



$$C^6H^8O^6 + C^{36}H^{36}O^4 - H^2O^2 = C^{42}H^{42}O^8;$$

le carbone de 2 équivalents d'acide stéarique :



$$C^6H^8O^6 + 2C^{36}H^{36}O^4 - 2H^2O^2 = C^{78}H^{76}O^{10};$$

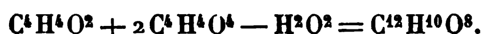
enfin le carbone de 3 équivalents du même acide stéarique :



$$C^6H^8O^6 + 3C^{36}H^{36}O^4 - 3H^2O^2 = C^{114}H^{110}O^{12}.$$

Ce dernier composé n'est autre chose que la stéarine naturelle. Vous voyez, par cet exemple, combien est élevée la condensation du carbone dans les composés susceptibles d'être formés par voie d'addition.

On peut également combiner les acides avec les aldéhydes; tel est, par exemple, l'aldéhyde diacétique :



$$C^4H^4O^2 + 2C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^8.$$

Ce composé renferme tout le carbone des deux générateurs; mais de l'eau a été éliminée dans sa formation.

Par l'union d'un acide et d'un aldéhyde, on peut obtenir, suivant les conditions, deux ordres de composés, tantôt un composé secondaire et peu stable, tel que le précédent; tantôt au contraire un principe unitaire, tel que l'acide lactique, formé par la réunion de l'acide formique et de l'aldéhyde :



$$C^4H^4O^2 + C^2H^2O^4 = C^6H^6O^6.$$

En continuant dans cet ordre d'idées l'examen des diverses fonctions chimiques, nous rappellerons que l'on peut combiner les alcalis avec les alcools. C'est ainsi que l'aniline et l'alcool ordinaire se combinent indirec-

tement, avec séparation d'eau, en produisant l'éthylaniline :



$$C^{12}H^7Az + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^{16}H^{11}Az;$$

le nouveau corps renferme tout le carbone contenu dans les deux corps primitifs. On peut encore l'envisager comme formé par l'union de l'aniline avec le carbure correspondant à l'alcool :



$$C^{12}H^7Az + C^4H^4 = C^{16}H^{11}Az.$$

On réussit également à unir les alcalis avec les aldéhydes; ainsi l'on connaît divers produits résultant de l'union directe de l'aniline avec l'aldéhyde.

La formation des sels, par l'union des alcalis avec les acides, est l'un des cas d'addition les plus simples et les plus réguliers. Ici la combinaison est intégrale, et il n'y a pas en général séparation d'oxygène et d'hydrogène. L'acide acétique et l'aniline, par exemple, s'unissent intégralement, en produisant l'acétate d'aniline :



$$C^{12}H^7Az + C^4H^4O^4 = C^{16}H^{11}AzO^4.$$

Terminons cette énumération en rappelant que les amides se comportent fréquemment à la façon des alcalis; que les radicaux métalliques composés peuvent s'unir soit aux alcools naissants, soit aux acides, etc., etc.; mais je crois superflu de m'étendre davantage, car les exemples précédents suffisent amplement pour montrer toute la généralité de la méthode d'addition. En résumé, on peut dire qu'un composé organique quelconque, doué d'une fonction simple, peut être combiné avec un autre composé quelconque, doué comme le premier d'une fonction simple.

Cependant ces additions ne se produisent pas d'une

manière illimitée ; ce qui les limite *à priori*, c'est le degré d'atomicité des corps que l'on veut réunir et le caractère de cette atomicité. Il y a là une question très-importante et qui demanderait de longs développements. Mais nous ne pourrions, sans sortir du cadre des Leçons de cette année, traiter cette question avec les détails convenables.

Examinons maintenant par quels procédés nous pouvons réaliser l'addition des composés organiques. Les méthodes d'addition ne sont autre chose que des méthodes de combinaison directe ou indirecte.

La combinaison peut être directe et s'effectuer presque instantanément. Nous citerons, par exemple, la combinaison des acides avec des alcalis : ainsi l'acide acétique et l'aniline s'unissent immédiatement et donnent naissance à l'acétate d'aniline.

Cependant dans le plus grand nombre des cas, les combinaisons directes ne s'effectuent pas instantanément, mais lentement, peu à peu. Si, par exemple, on fait un mélange d'acide acétique et d'alcool, et si on titre l'acide libre qui reste dans la liqueur, aussitôt après le mélange, on voit que sa quantité demeure égale au poids de l'acide introduit dans le mélange : aucune réaction ne semble donc s'être produite. Répétant la même opération un jour après, on trouve que la quantité d'acide a diminué d'un centième ou d'un centième et demi, suivant la température ; le jour suivant, on constate une nouvelle diminution de la quantité d'acide, et ainsi de suite. Mais déjà au bout de huit jours la combinaison commence à se ralentir. Après plusieurs années elle n'est pas encore complète. La marche progressive d'une telle combinaison peut être représentée par une courbe hyperbolique : de telle sorte que la combinaison atteindrait sa limite

seulement au bout d'un temps infini; néanmoins, dans la pratique, on remarque qu'après deux ou trois ans un semblable mélange ne subit plus que des variations presque insensibles.

Ce sont là des phénomènes applicables à une multitude de transformations naturelles effectuées dans les êtres vivants et sur les matières organiques; ils sont au contraire fort différents de ceux que l'on est accoutumé à envisager en Chimie minérale, où l'on regarde en général les combinaisons comme à peu près instantanées : cependant, même en Chimie minérale, il y a beaucoup d'effets lents comparables aux précédents, mais encore peu étudiés.

Examinons comment on peut activer la réaction, c'est-à-dire produire l'éther acétique en quelques heures. Il suffit d'introduire le mélange d'acide et d'alcool dans un tube que l'on scelle à la lampe, puis de chauffer l'appareil jusqu'à 200 ou 250 degrés, en évitant cependant d'atteindre la température à laquelle la chaleur décomposerait les corps mis en expérience. Après trois ou quatre heures, la réaction est à peu près terminée : les deux tiers de l'acide demeurent combinés à l'alcool, la présence de l'eau formée dans la réaction s'opposant à une saturation plus complète.

Parmi les nombreux exemples de combinaisons de ce genre on peut citer encore la combinaison réciproque des acides gras et de la glycérine, combinaison qui produit les corps gras naturels. Ainsi la stéarine résulte de l'union de l'acide stéarique avec la glycérine :



$$C^6H^8O^6 + 3C^{36}H^{36}O^4 - 3H^2O^2 = C^{114}H^{110}O^{12}.$$

Elle s'obtient en combinant directement sous l'influence de la chaleur 1 équivalent de glycérine, triatomique, avec 3 équivalents d'acide stéarique.

Au contraire, la méthode de la combinaison directe ne s'applique pas à l'union des carbures d'hydrogène entre eux ou avec les acides organiques. Ainsi, la benzine chauffée avec de l'acide acétique dans un tube scellé à la lampe, même à une très-haute température, n'éprouve aucune modification. La combinaison directe est en général impossible, toutes les fois que les deux corps sont doués exactement des mêmes fonctions chimiques. Il faut alors recourir à l'état naissant.

L'état naissant peut être mis en œuvre suivant divers procédés :

1° On peut combiner un corps naissant avec un corps libre;

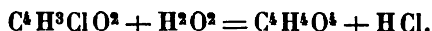
2° On peut réunir deux corps naissants par double décomposition;

3° On peut enfin réunir deux corps naissants dans des conditions plus générales que celles de la double décomposition, et comparables à celles auxquelles nous avons eu recours pour effectuer la condensation directe ou simultanée des carbures d'hydrogène.

Prenons quelques exemples afin de montrer plus clairement quel est le principe sur lequel reposent les procédés qui mettent en jeu l'état naissant, et empruntons d'abord ces exemples à la réaction d'un corps naissant sur un corps libre.

Soient l'alcool et l'acide acétique. Nous avons vu tout à l'heure que ces deux corps se combinent avec une certaine lenteur, surtout à la température ordinaire; mais si, au lieu de les mettre en présence à l'état libre, on fait intervenir l'un d'eux, l'acide acétique par exemple, à l'état naissant, les choses se passent différemment, et la combinaison est immédiate. A cette fin, nous obtiendrons l'acide acétique naissant par diverses

voies, par exemple, à l'aide d'un composé capable de régénérer cet acide sous l'influence de l'eau; tel est le chlorure acétique, $C^4H^3ClO^2$. Traité par l'eau, ce corps développe les acides chlorhydrique et acétique :



$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HCl.$$

C'est à cause de cette propriété qu'il produit à l'air, comme vous le voyez, d'abondantes vapeurs blanches. Pour la vérifier, il suffit de projeter quelques gouttes de chlorure acétique dans l'eau; étant plus lourd que l'eau et insoluble dans ce liquide, il tombe d'abord au fond du vase : mais la réaction commence presque aussitôt, la température s'élève et le liquide entre en ébullition. La réaction terminée, il est facile de s'assurer que l'eau tient en dissolution les deux acides annoncés tout à l'heure.

Nous pouvons donc employer le chlorure acétique comme source d'acide acétique naissant. En le faisant agir sur l'alcool, on obtient l'éther acétique et l'acide chlorhydrique, par une réaction équivalente à la précédente :



$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^8H^8O^4 + HCl.$$

C'est là une méthode générale de préparation des éthers, fondée sur la réaction réciproque des alcools et des chlorures acides.

Pour faire l'expérience, nous faisons tomber le chlorure acétique, goutte à goutte, dans l'alcool placé au fond d'une cornue tubulée. La réaction se produit avec vivacité; lorsqu'elle est terminée, il suffit de distiller le liquide pour obtenir l'éther acétique. Remarquons d'ailleurs que dans cette opération, il se forme de l'éther chlorhydrique, en même temps que l'éther acétique, par suite de la réaction de l'acide chlorhydrique naissant sur l'alcool; ce qui explique pourquoi l'alcool doit être employé en excès.

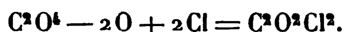
Voici maintenant un exemple de corps qui ne réagissent en aucune façon l'un sur l'autre à l'état libre, mais qui se combinent à l'état naissant; cet exemple nous est fourni par la benzine et l'acide carbonique. En effet, si on fait agir l'acide carbonique naissant sur la benzine libre, il y a combinaison et on obtient de l'acide benzoïque :



$$C^{12}H^6 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^4.$$

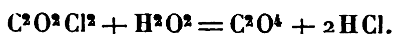
Cette belle réaction a été réalisée tout récemment par M. Harnitz-Harnitzky.

Le corps au moyen duquel on produit l'acide carbonique naissant dans cette circonstance est le gaz chloroxycarbonique, c'est-à-dire plus exactement l'oxychlorure carbonique. Ce gaz est de l'acide carbonique dans lequel 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par du chlore :



$$C^2O^4 - 2O + 2Cl = C^2O^2Cl^2.$$

Traité par l'eau ou par les alcalis, il donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique :



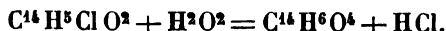
$$C^2O^2Cl^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + 2HCl.$$

Si au lieu d'agir sur l'eau, il agit sur la benzine, la réaction est analogue, quoique plus lente et exigeant le concours d'une certaine température : elle fournit d'abord du chlorure benzoïque :



$$C^{12}H^6 + C^2O^2Cl^2 = C^{14}H^5ClO^2 + HCl.$$

Il suffit de traiter ce chlorure benzoïque par l'eau, ou par un alcali, pour engendrer l'acide benzoïque :



$$C^{14}H^5ClO^2 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + HCl.$$

Voilà donc l'acide benzoïque formé par synthèse, au moyen de la benzine et de l'acide carbonique naissant.

VINGT-QUATRIÈME LEÇON.

(23 Mai 1864.)

Condensation par addition. — Méthodes générales (suite).

SOMMAIRE. — Addition de deux corps naissants.

Quatre procédés. — Doubles décompositions. — Principe de cette méthode. — Application à la formation des éthers.

M. Williamson généralise la méthode. — Constitution de l'éther ordinaire. — Les éthers mixtes. — Détails de l'expérience.

Gerhardt prépare les acides doubles et les acides anhydres. — On combine ainsi deux corps doués d'une fonction quelconque.

Messieurs,

Nous allons aujourd'hui continuer l'étude de la méthode d'addition. Il nous reste à examiner le cas très-général et très-intéressant dans lequel les deux corps que l'on veut réunir interviennent tous deux à l'état naissant.

Dans ce but, divers procédés peuvent être mis en œuvre. J'en indiquerai quatre principaux, qui exigent tous la formation des deux corps naissants dans un même milieu, mais avec des circonstances spéciales :

1° Les deux corps naissants sont produits par deux réactions indépendantes l'une de l'autre et s'exerçant sur deux substances différentes. Tel est le cas de la formation d'un acétone mixte, produit par la décomposition d'un mélange de deux sels, tels qu'un acétate et un butyrate, capables d'engendrer séparément deux acétones simples.

2° Ils sont produits à l'aide d'un réactif commun, agis-

sant à la fois sur deux substances distinctes, sans former de combinaison préalable avec aucune d'elles. Tel est le cas de la formation d'un carbure mixte, par l'action du sodium sur un mélange de deux éthers iodhydriques.

3° Ils sont produits à l'aide d'une même réaction exercée sur une substance unique. Tel est le cas de l'éther acétique, produit par l'oxydation de l'éther ordinaire.

4° Enfin, et c'est là le procédé le plus commode et le plus usité, les deux corps sont produits par une seule et même réaction, dans laquelle on oppose l'un à l'autre deux autres corps destinés à fournir chacun d'eux à l'état naissant : c'est la double décomposition.

Nous allons nous étendre surtout sur ce dernier procédé, en raison de l'importance de ses applications. Le principe du procédé est le suivant : lorsque deux corps sont sans action suffisante l'un sur l'autre à l'état libre, on détermine leur combinaison en les engageant à l'avance dans des combinaisons antagonistes. On opère en général de telle manière, que ces combinaisons antagonistes renferment deux éléments minéraux, capables d'agir l'un sur l'autre à basse température, avec formation d'un composé minéral très-stable et dont la production, si elle s'effectuait au moyen des éléments isolés, donnerait lieu à un dégagement de chaleur considérable. Au moment de la réaction, les éléments organiques, au lieu de devenir libres, se combinent également et donnent naissance au corps dont on cherche à réaliser la production.

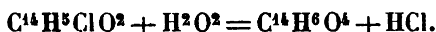
Quels seront les éléments minéraux que nous opposerons ainsi l'un à l'autre dans les combinaisons? L'oxygène et l'hydrogène, déjà contenus dans les substances organiques, ne remplissent pas les conditions voulues.

Ce n'est pas que la combinaison de ces deux éléments libres ne soit capable de donner lieu à un dégagement de chaleur considérable; mais les affinités réciproques de l'hydrogène et de l'oxygène ne sont pas assez efficaces pour déterminer de tels effets, je veux dire à une température aussi peu élevée que celle à laquelle subsistent les matières organiques. L'hydrogène et l'oxygène libres ne s'unissent directement que vers la température rouge; la réaction réciproque entre ces éléments, lorsqu'ils sont engagés dans les matières organiques, n'a pas lieu à une moindre température, dans la plupart des cas. Telle paraît être la raison pour laquelle les actions directes entre deux composés organiques de même fonction chimique ne se réalisent pas en général à une basse température. Les végétaux, il est vrai, donnent lieu à des réactions de cet ordre, sous l'influence de la lumière solaire; mais le mécanisme intime de la Chimie végétale n'est pas encore dévoilé. Dans nos laboratoires, pour obtenir à une basse température des réactions semblables, il est nécessaire de remplacer soit l'oxygène, soit l'hydrogène, soit ces deux éléments à la fois, par d'autres éléments, capables de réagir plus facilement les uns sur les autres. C'est ainsi que l'on commence par remplacer l'oxygène ou l'hydrogène par le chlore, ou par un autre corps électro-négatif, tel que le brome ou l'iode, dans l'un des principes que l'on veut réunir; tandis que dans l'autre principe on remplace l'élément contraire, hydrogène ou oxygène, par un corps électro-positif, tel qu'un métal : potassium, sodium, zinc, argent, etc. On met en contact les deux nouveaux composés, et l'affinité efficace du chlore pour le métal détermine la réaction. Tantôt celle-ci est immédiate; tantôt il est nécessaire de la faciliter par une légère élévation de température. On obtient ainsi un

composé minéral très-stable, un chlorure, un bromure, etc.; en même temps, et sous l'influence de l'accroissement de force vive qui résulte de cette formation, les deux molécules organiques, associées auparavant avec chacun des éléments de ce chlorure, se réunissent en un seul composé.

Prenons quelques exemples qui feront voir toute la portée de la méthode.

Commençons par la formation des éthers composés, et cherchons comment nous pourrons la produire d'une manière instantanée. Soit l'éther benzoïque, résultant de l'union de l'acide benzoïque avec l'alcool. Remplaçons d'abord l'acide benzoïque par un corps plus efficace : ce sera un chlorure acide correspondant, le chlorure benzoïque. Comme l'ont montré MM. Liebig et Wöhler, ce corps, $C^{14}H^5ClO^2$, est de l'acide benzoïque anhydre, $C^{14}H^5O^3$, dans lequel 1 équivalent d'oxygène se trouve remplacé par 1 équivalent de chlore : il suffit de le traiter par l'eau ou par un alcali pour régénérer l'acide benzoïque :



$$C^{14}H^5ClO^2 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + HCl.$$

Ce chlorure sera donc une source convenable d'acide benzoïque naissant, l'acide benzoïque étant modifié par l'introduction d'une molécule spécialement active. Voilà pour l'acide. Quant à l'alcool, nous le remplacerons par l'alcoolate de soude, $C^4H^5NaO^2$: c'est-à-dire par l'alcool dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été substitué par 1 équivalent de sodium. Traité par l'eau, ce composé régénère aussitôt l'alcool :



$$C^4H^5NaO^2 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + NaO, HO.$$

Cet alcoolate représente donc une source d'alcool nais-

sant, l'alcool étant modifié également par l'introduction d'une molécule spécialement active.

Mettons en présence les deux corps précédents, c'est-à-dire le chlorure benzoïque et l'alcoolate de soude : le chlore et le sodium, éléments antagonistes capables de réagir dès la température ordinaire, se combinent aussitôt ; l'alcool naissant et l'acide benzoïque naissant, produits en même temps, se combinent également et engendrent l'éther benzoïque. Cette double réaction correspond à la formule suivante :



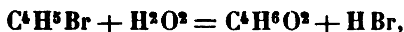
$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^5NaO^2 = NaCl + C^{18}H^{10}O^4.$$

Remarquons que le nouveau composé contient la totalité du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène renfermés dans les deux corps générateurs.

Nous pouvons arriver au même résultat par des réactions inverses de celles que nous venons d'exécuter entre le chlorure benzoïque et l'alcoolate de soude, c'est-à-dire que nous pouvons introduire le chlore, ou le brome, dans l'alcool, à la place de l'oxygène, et le métal dans l'acide benzoïque, à la place de l'hydrogène. En d'autres termes, nous pouvons opérer sur le benzoate de soude, $C^{14}H^5NaO^4$, et sur l'éther bromhydrique, C^4H^5Br.

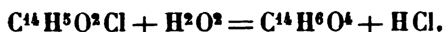
L'équivalence entre le benzoate et l'acide benzoïque est évidente ; mais celle entre l'éther bromhydrique et l'alcool veut être développée. Cet éther dérive de l'alcool combiné à l'acide bromhydrique, avec élimination d'eau : c'est donc de l'alcool C^4H^5O,HO, dans lequel le brome remplace l'oxygène : C^4H^5Br ; au même titre que le chlorure benzoïque, $C^{14}H^5ClO^2$, est de l'acide benzoïque, $C^{14}H^5O^3,HO$, dans lequel le chlore remplace l'oxygène. L'éther bromhydrique est capable en effet de donner de l'alcool naissant en fixant de l'eau, sous des influences

convenables :



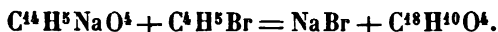
$$C^4H^5Br + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + HBr,$$

réaction tout à fait comparable en principe à celle par laquelle le chlorure benzoïque se transforme en acide benzoïque :



$$C^{14}H^5O^2Cl + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + HCl.$$

En résumé, nous pouvons former l'éther benzoïque en faisant réagir l'éther bromhydrique sur le benzoate de soude. Mais la réaction est plus difficile à produire que tout à l'heure. Si nous nous bornons à mettre les deux corps en présence, il n'y a pas de combinaison. Il faut les introduire dans un tube scellé que l'on chauffe ensuite jusqu'à une température de 150 à 200 degrés environ ; dans ces conditions, la combinaison se produit suivant un mécanisme analogue au précédent, et en donnant naissance à des corps équivalents, c'est-à-dire au bromure de sodium et à l'éther benzoïque :



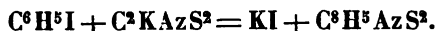
$$C^{14}H^5NaO^4 + C^4H^5Br = NaBr + C^{18}H^{10}O^4.$$

C'est en vertu d'une réaction semblable que l'on opère la synthèse de l'essence de moutarde. Ce corps est un éther allylsulfocyanique :



$$C^6H^6O^2 + C^2HAzS^2 - H^2O^2 = C^8H^5AzS^2.$$

Or je l'ai obtenu par la réaction de l'éther allyliodhydrique sur le cyanate sulfuré de potassium :



$$C^6H^5I + C^2KAzS^2 = KI + C^8H^5AzS^2.$$

C'est encore le même ordre de réaction que M. Pelouze appliquait à la formation des éthers, alors qu'il distillait un éther sulfurique, un éthylsulfate, par exemple, avec

un sel de l'acide éthérifiable. L'antagonisme existe ici entre l'acide sulfurique contenu dans l'éther et la base contenue dans le sel :



$$C^4H^5O,\ KO,\ S^2O^6 + C^{14}H^5O^3,\ KO = 2KO,\ S^2O^6 + C^{18}H^{10}O^4.$$

De tels exemples montrent bien quel est le mécanisme de ces réactions.

Le principe général étant posé, les applications varient suivant les cas : on distribue les deux corps minéraux antagonistes entre les deux substances organiques, en se guidant d'après les conditions de stabilité et la promptitude des réactions entre les matières que l'on veut réunir. Dans certains cas, on pourra avec avantage, ainsi que l'a montré M. Wurtz, au lieu d'opposer les sels de potasse, de soude, etc., aux composés chlorés ou bromés, opposer de préférence les sels d'argent aux composés iodés : on profite ici de la grande facilité avec laquelle se forme l'iodure d'argent. Le benzoate d'argent, par exemple, réagissant sur l'éther iodhydrique, fournit en peu d'instants et à la faible chaleur du bain-marie, l'éther benzoïque et l'iodure d'argent. La coloration jaune que le mélange prend sous vos yeux dès la température ordinaire, manifeste toute l'efficacité de cette réaction. En généralisant l'esprit de la méthode, on voit combien ses ressources sont grandes, tous les corps de l'échelle électro-positive pouvant être opposés un à un à tous les corps de l'échelle électro-négative.

Jusqu'ici nous avons combiné l'un avec l'autre deux principes doués de fonctions chimiques antagonistes, un acide et un alcool, par exemple ; nous n'avons fait, en quelque sorte, que brusquer des réactions qui se fussent opérées peu à peu d'elles-mêmes, en mettant les corps libres en contact. Les applications dont nous allons nous

occuper maintenant étaient moins faciles à prévoir que les précédentes; car elles reposent sur des idées plus profondes, et leurs conséquences sont d'une extension pour ainsi dire illimitée.

En effet, la méthode des doubles décompositions permet également, comme l'a montré M. Williamson, qui en a compris le premier l'extrême généralité; cette méthode permet, dis-je, de combiner deux principes doués de la même fonction chimique, deux alcools, deux aldéhydes, etc., et plus généralement deux principes doués de fonctions quelconques.

La première application de la méthode généralisée a été faite dans des recherches sur la constitution de l'éther ordinaire. Depuis longtemps on avait discuté pour savoir si l'éther ordinaire doit être représenté par la formule C^4H^5O; ce serait alors de l'alcool déshydraté:



$$C^4H^6O^2 - HO = C^4H^5O;$$

ou bien si cet éther répond à la formule $C^8H^{10}O^2$: dans ce cas, il serait formé par la réunion de 2 molécules d'alcool,



$$C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2,$$

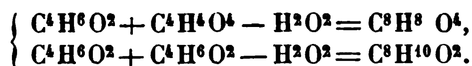
ou, ce qui revient au même, par la combinaison de l'alcool avec l'éthylène :



$$C^4H^6O^2 + C^4H^4 = C^8H^{10}O^2.$$

Le principal argument des partisans de la seconde opinion était tiré de la condensation de la vapeur d'éther. Le carbone dans l'éther est, en effet, deux fois aussi condensé que dans l'alcool, 1 litre de vapeur d'éther renfermant les éléments réunis de 1 litre de vapeur d'alcool et de 1 litre d'éthylène, rapprochement que Gay-Lussac avait fait le premier, et dès 1815.

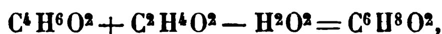
En 1850, M. Williamson eut l'ingénieuse idée de comparer cette seconde formule avec celle des éthers ordinaires. L'éther acétique est un composé d'alcool et d'acide acétique; or l'éther ordinaire devient comparable à l'éther acétique, si on le regarde comme un composé éthyl-éthylique, c'est-à-dire comme un composé d'alcool, uni avec l'alcool lui-même :



$$\begin{cases} C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^8H^8O^4, \\ C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^8H^{10}O^2. \end{cases}$$

Les deux formules sont semblables, ainsi que la condensation et les deux générations théoriques.

Cette opinion conduisit son auteur à une conséquence inaperçue jusque-là, à savoir que si une molécule d'alcool peut s'unir avec une autre molécule du même alcool, elle doit pouvoir se combiner également avec une autre molécule d'un alcool quelconque. La constitution de l'éther ordinaire devient dès lors un cas particulier d'un problème plus général et plus accessible à l'expérience. Il s'agit de combiner l'un à l'autre deux alcools différents. Si, par exemple, en combinant l'alcool ordinaire avec l'alcool méthylique, on obtient un éther éthylméthylique :

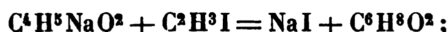


$$C^4H^6O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^6H^8O^2,$$

et si la même méthode permet de former l'éther ordinaire, la constitution de ce dernier se trouve complétement éclaircie. Nous devons donc combiner deux alcools, c'est-à-dire deux corps de même fonction et dépourvus d'affinité directe l'un pour l'autre.

Pour réaliser cette combinaison, M. Williamson s'est appuyé sur la méthode des doubles décompositions. Dans l'un des alcools, il a remplacé 1 équivalent d'hydrogène

par 1 équivalent de sodium, obtenant ainsi l'alcoolate de soude; tandis que dans l'autre alcool, il remplaçait 1 équivalent d'oxygène par 1 équivalent d'iode, obtenant cette fois l'éther iodhydrique. Les deux produits mis en présence donnent lieu à une double décomposition, avec production d'iodure de sodium et d'éther éthylméthylique :



$$C^4H^5NaO^2 + C^2H^3I = NaI + C^6H^8O^2;$$

c'est le composé cherché.

Entrons dans quelques détails sur l'exécution de cette expérience fondamentale. L'introduction de l'iode à la place de l'oxygène dans l'alcool méthylique



$$C^2H^3O,HO \ldots C^2H^3I$$

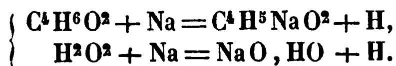
est facile à réaliser au moyen de l'acide iodhydrique libre ou naissant :



$$C^2H^4O^2 + HI = C^2H^3I + H^2O^2;$$

il n'est pas nécessaire d'insister.

Celle du sodium dans l'alcool ordinaire s'exécute en faisant agir directement ce métal sur l'alcool. La combinaison se fait aussitôt, comme vous le voyez en ce moment; de l'hydrogène se dégage et il en résulte un composé cristallisé très-net, qui est l'alcoolate de soude. La réaction en vertu de laquelle cette combinaison se produit est analogue de tous points à celle qui produit l'hydrogène dans l'action du sodium sur l'eau :



$$\left\{ \begin{array}{l} C^4H^6O^2 + Na = C^4H^5NaO^2 + H, \\ H^2O^2 + Na = NaO,HO + H. \end{array} \right.$$

Dans les deux cas la réaction est vive, et la température s'élève. L'alcoolate de soude récemment préparé

est incolore; mais peu à peu il s'altére à l'air et se colore à la surface.

Ces deux corps, alcoolate de soude et éther iodhydrique, étant produits, pour donner lieu à leur double décomposition on les mélange dans une cornue et on éleve légèrement la température. Bientôt le mélange s'échauffe par la réaction même et l'éther éthylméthylique distille. A la température ordinaire, cet éther est gazeux; on doit donc le recueillir sur le mercure. Pour l'obtenir liquide, il suffit de le condenser dans un mélange réfrigérant.

Il résulte de ces expériences que l'on peut combiner deux alcools l'un avec l'autre. La même réaction s'applique à la formation de l'éther ordinaire et permet de combiner l'une à l'autre deux molécules d'alcool ordinaire; il suffit de faire réagir l'alcoolate de soude et l'éther iodhydrique :



$$C^4H^5NaO^2 + C^4H^5I = C^8H^{10}O^2 + NaI.$$

Dès lors il est bien établi par cette série de réactions que la véritable constitution de l'éther ordinaire est précisément celle que nous avons indiquée : l'éther ordinaire n'est qu'un cas particulier, compris parmi les éthers mixtes qui résultent de la combinaison de deux alcools.

La méthode de M. Williamson fut bientôt appliquée par Gerhardt à la combinaison de deux acides, combinaison impossible dans la plupart des cas par voie directe.

Soient, par exemple, l'acide acétique et l'acide benzoïque. Gerhardt fait réagir le chlorure benzoïque, $C^{14}H^5ClO^2$, sur l'acétate de potasse, $C^4H^3KO^4$. La tendance du chlore à se combiner avec le potassium force, pour ainsi dire, la réaction à se produire; elle a lieu immédiatement et avec dégagement de chaleur, comme

vous le voyez en ce moment :



$$C^{14}H^{5}ClO^{2} + C^{4}H^{3}KO^{4} = KCl + C^{18}H^{8}O^{6};$$

l'acide acétobenzoïque, $C^{18}H^{8}O^{6}$, obtenu par cette voie, représente bien la combinaison des deux acides, ainsi que l'indique la relation suivante :



$$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{4}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{18}H^{8}O^{6}.$$

On pourrait encore opérer inversement, c'est-à-dire prendre du benzoate de potasse et du chlorure acétique :



$$C^{14}H^{5}KO^{4} + C^{4}H^{3}ClO^{2} = KCl + C^{18}H^{8}O^{6};$$

seulement, dans un cas la molécule benzoïque est électro-positive, et la molécule acétique, électro-négative; tandis que dans l'autre cas c'est le contraire qui a lieu. Quant au résultat, il est le même dans les deux circonstances.

C'est en appliquant cette méthode que Gerhardt a été conduit à la découverte des acides organiques anhydres, corps dont jusqu'alors il avait nié lui-même l'existence. La réaction est d'ailleurs calquée sur celle qui produit l'éther par la combinaison de deux molécules du même alcool. Ainsi, en prenant du chlorure acétique et de l'acétate de soude, et en les mélangeant dans une cornue à équivalents égaux, comme je le fais sous vos yeux, une réaction des plus vives se produit. Lorsque cette réaction est terminée, on distille le produit et on obtient l'acide acétique anhydre :



$$C^{4}H^{3}ClO^{2} + C^{4}H^{3}KO^{4} = KCl + C^{8}H^{6}O^{6}.$$

En résumé, vous voyez qu'il est facile d'opposer, dans des conditions favorables à la combinaison, deux corps doués des mêmes fonctions chimiques.

Nous pouvons combiner ainsi deux carbures d'hydro-

gène, deux alcools, deux aldéhydes, deux acides; nous pouvons également réunir un corps avec un autre corps doué d'une fonction différente. En général, toute molécule organique douée d'une fonction simple pourra être opposée à toute autre molécule douée d'une fonction simple, identique ou différente de la première, de façon à obtenir leur combinaison réciproque.

VINGT-CINQUIÈME LEÇON.

(27 Mai 1864.)

Condensation par addition. — Méthodes générales (suite).

SOMMAIRE. — Relations entre les composés produits et leurs générateurs. — Substitution du chlore à l'oxygène, à l'hydrogène. — Substitution d'un métal à l'hydrogène, à l'oxygène.

Procédés par lesquels on introduit un élément actif dans une substance organique. — Introduction du chlore. — Addition; substitution à l'oxygène; substitution à l'hydrogène.

Introduction des métaux. — Addition; substitution à l'hydrogène; substitution à l'oxygène.

Limite des réactions. — Pour chaque composé, elle est proportionnelle au nombre d'équivalents actifs qu'il renferme.

Conditions générales pour qu'une double décomposition soit possible : il faut qu'elle détermine une production de chaleur, et plus généralement un accroissement de force vive.

Constitution unitaire ou secondaire des composés obtenus.

Messieurs,

Nous allons aujourd'hui examiner la méthode des doubles décompositions au point de vue de la mécanique chimique. Nous envisagerons :

1° Les relations qui existent entre les composés produits et leurs générateurs, suivant que l'on a remplacé dans ceux-ci l'oxygène ou l'hydrogène par un élément de même rôle, ou par un élément antagoniste;

2° Les procédés généraux par lesquels on introduit un élément actif dans une substance déterminée;

3° La limite qui préside aux doubles décompositions, c'est-à-dire le nombre d'équivalents de l'un des deux corps que l'on peut combiner avec 1 équivalent du corps antagoniste;

4° Les conditions auxquelles une double décomposition doit satisfaire pour être possible;

5° La constitution unitaire ou secondaire des composés obtenus.

Commençons par le premier point.

L'introduction d'un élément actif dans un composé organique se fait de deux manières différentes : tantôt cet élément remplace l'hydrogène, tantôt l'oxygène. Il importe de distinguer ces deux cas, suivant la relation entre l'élément introduit et l'élément substitué.

Commençons par l'introduction d'un élément électronégatif et prenons le chlore pour exemple. Le chlore peut remplacer soit l'oxygène, c'est-à-dire l'élément électronégatif, soit l'hydrogène, c'est-à-dire l'élément électropositif.

Soit le premier cas : le chlore remplace l'oxygène, dont le rôle est le même que le sien propre. C'est ce qui arrive, par exemple, dans le chlorure benzoïque. . . . . $C^{14}H^{5}(O^{2}Cl)$

Ce corps est comparable à l'acide benzoïque anhydre. . . . . $C^{14}H^{5}O^{3}$

on peut encore, ce qui revient au même, le regarder comme de l'acide benzoïque uni à l'acide chlorhydrique, avec séparation d'eau :



$$C^{14}H^{6}O^{4} + HCl - H^{2}O^{2}.$$

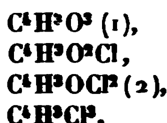
De même, dans l'éther chlorhydrique . . . $C^{4}H^{5}Cl$ le chlore remplace l'oxygène de l'alcool anhydre . . . . $C^{4}H^{5}O$ c'est-à-dire que cet éther représente l'alcool uni avec l'acide chlorhydrique :



$$C^{4}H^{6}O^{2} + HCl - H^{2}O^{2}.$$

Le chlore peut remplacer de la même manière jusqu'à 3 équivalents d'oxygène dans l'acide acétique, en don-

nant des produits de plus en plus riches en chlore, suivant le degré de la substitution, mais tous équivalents à l'acide acétique anhydre :



$C^4H^3O^3$ (1),
$C^4H^3O^2Cl$,
$C^4H^3OCl^2$ (2),
$C^4H^3Cl^3$.

Le premier et le troisième de ces corps ont seuls été préparés; tous deux possèdent la propriété, que nous avons déjà signalée dans le premier, de donner avec les bases de l'acide acétique et un chlorure.

C'est là une propriété générale des corps où l'oxygène est remplacé par le chlore : sous l'influence de l'eau, des bases, des acides, etc., ils sont susceptibles de reproduire le composé oxygéné primitif, accru dans certains cas des éléments de l'eau.

De tels corps peuvent réagir sur un autre principe organique, de façon à réunir leur carbone à celui de ce principe; ils produisent ainsi une combinaison susceptible, dans la plupart des cas, de reproduire, sous l'influence des agents d'hydratation, le composé oxygéné générateur du composé chloré. Ainsi les corps dérivés du chlorure acétique reproduiront en général l'acide acétique luimême : tel est le cas de l'éther acétique, de l'acide acétobenzoïque, etc.

Il en est tout autrement des corps dans lesquels le chlore remplace l'hydrogène, c'est-à-dire un élément antagoniste, le corps négatif se substituant au corps positif. Avec l'acide acétique, par exemple, on obtient, en vertu

(1) Ce corps répond à une condensation du carbone double de celle du premier chlorure acétique, $C^4H^3ClO^2$

(2) Même remarque.

d'une réaction de cet ordre, les trois composés suivants :
acide acétique monochloré. . . . . . . $C^4H^2ClO^3, HO$
acide acétique bichloré. . . . . $C^4HCl^2O^3, HO$
acide acétique trichloré. . . . . $C^4Cl^3O^3, HO$

Aucun de ces produits, mis en contact avec les bases, ne reproduit l'acide acétique. Le premier, par exemple, traité de cette façon, donne un chlorure et un nouvel acide, $C^4H^4O^6$, plus riche en oxygène que l'acide acétique :



$$C^4H^3ClO^4 + 2KO = KCl + C^4H^3KO^6.$$

Si nous cherchons à faire agir l'acide acétique chloré sur un autre principe organique, suivant le mode employé tout à l'heure avec le chlorure acétique, la réaction pourra s'opérer également. Mais on obtient des composés complexes fort différents, selon qu'ils dérivent d'un principe chloré, formé par substitution du chlore à l'hydrogène dans un certain générateur, ou bien d'un autre principe chloré, formé par substitution du chlore à l'oxygène dans le même générateur. Tels sont, par exemple, le chlorure acétique et l'acide acétique chloré, tous deux formés avec l'acide acétique. Tandis que les dérivés du chlorure acétique reproduisent par hydratation l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, au même titre que le chlorure acétique lui-même; l'acide acétique chloré et ses dérivés régénèrent un autre corps, savoir l'acide oxyacétique, $C^4H^4O^6$.

Il y a donc là une différence parfaitement établie ; elle tient à ce que le chlore, dans les deux cas, et malgré la diversité de son origine, joue toujours un seul et même rôle, le rôle de l'oxygène.

Cet énoncé mérite une attention particulière, comme contraire à des opinions fort répandues. En effet, à mon avis, il n'est pas vrai de dire, comme on l'a fait si souvent dans les premiers temps de la théorie des substitutions,

que le chlore, en prenant la place de l'hydrogène dans un composé, joue le même rôle que lui, et qu'il perd ses propriétés d'élément électro-négatif pour acquérir celles d'un élément électro-positif. En réalité, le chlore ne perd nullement ses propriétés fondamentales; le composé chloré met en jeu, dans tous les cas, des affinités d'un autre ordre que celle du composé hydrogéné correspondant. Ce qui a donné lieu à l'opinion que je combats, c'est ce fait que le chlore introduit par voie de substitution dans un composé organique ne manifeste pas toujours instantanément ses propriétés ordinaires. En un mot, les composés chlorés sont tantôt des chlorures acides, décomposables immédiatement par l'eau, à la façon des chlorures acides de la Chimie minérale; tantôt des composés éthérés, comparables aux éthers chlorhydriques. Les chlorures acides correspondent spécialement aux corps modifiés par la substitution directe du chlore à l'oxygène, et sont susceptibles de les reproduire par voie d'hydratation; tandis que les éthers chlorhydriques représentent de préférence les corps obtenus par la substitution du chlore à l'hydrogène. Mais cette dernière distinction n'a rien d'absolu, puisque les éthers chlorhydriques eux-mêmes correspondent à certains générateurs oxygénés, et les chlorures acides à certains générateurs hydrogénés. Au même titre que l'éther chlorhydrique dérive de l'alcool, l'acide acétique chloré peut être regardé comme une sorte d'éther chlorhydrique, dérivé de l'acide oxyacétique :



$$C^4H^3ClO^4 = C^4H^4O^6 + HCl - H^2O^2.$$

Au fond le chlore joue toujours le rôle de l'oxygène; mais tantôt ses combinaisons possèdent les caractères acides, tantôt les caractères éthérés.

Ce qui vient d'être dit du chlore peut être répété à

l'égard des métaux et des corps électro-positifs en général. En effet, ces corps peuvent remplacer l'hydrogène ou l'oxygène. Soit le cas où un métal remplace l'hydrogène, c'est-à-dire un élément positif de même rôle que lui : tel est l'alcoolate de potasse, $C^4H^5KO^2$, comparé à l'alcool, $C^4H^6O^2$; tel est un sel, comparé à son acide, etc. Les composés de cette espèce, soumis à l'influence des agents d'hydratation, reproduisent le corps primitif. Unis avec d'autres principes organiques, par voie de double décomposition ou autrement, ils engendrent des composés qui sont le plus souvent susceptibles de reproduire également, par hydratation, les corps primitifs. Ainsi les dérivés de l'alcoolate de potasse reproduisent en général l'alcool.

Mais il en est autrement si l'on remplace l'oxygène par un métal, c'est-à-dire un élément négatif par un élément positif. Dans cette circonstance, les formules peuvent rester comparables; mais les réactions chimiques sont bien différentes. Ainsi, dans l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$ ou C^4H^5O, HO, on peut substituer le potassium ou un autre métal à l'oxygène : tels sont le potassium-éthyle, C^4H^5K, et le zinc-éthyle, C^4H^5Zn. Mais de tels corps ne correspondent à l'alcool que par leurs formules et non par leurs réactions : sous l'influence des agents d'hydratation, ils n'engendrent pas l'alcool, mais l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, autrement dit l'alcool désoxydé.

Bref, dans les composés métalliques, la fonction du métal se conserve et imprime son caractère au principe dérivé, au même titre et avec les mêmes nuances que la fonction et les caractères du chlore subsistent dans les composés chlorés. Tantôt on obtient un composé salin, formé par la substitution du métal à l'hydrogène, et comparable aux sels minéraux; tantôt au contraire on

obtient un composé éthéré, comparable aux radicaux métalliques composés, c'est-à-dire aux éthers des hydrures métalliques. Au fond le métal joue toujours le rôle de l'hydrogène.

Ces développements sont nécessaires pour bien concevoir le mécanisme des doubles décompositions. En règle générale, toutes les fois que l'on veut associer deux corps capables d'être reproduits ensuite par la destruction de leur combinaison, on doit remplacer un élément par un élément doué du même rôle, un corps négatif, tel que l'oxygène, par un corps négatif, tel que le chlore; ou bien un corps positif, tel que l'hydrogène, par un corps positif, tel qu'un métal.

Nous allons maintenant étudier les méthodes au moyen desquelles les éléments actifs, c'est-à-dire le chlore et les métaux, peuvent être introduits dans les substances organiques.

Le chlore peut être introduit par trois méthodes différentes : par addition, par substitution à l'oxygène, par substitution à l'hydrogène.

La première méthode consiste à ajouter du chlore à la matière primitive; elle est applicable à un grand nombre de cas, par exemple à la plupart des carbures d'hydrogène. En faisant agir le chlore sur l'éthylène, C^4H^4, on obtient, par addition, du chlorure d'éthylène :



$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2.$$

Certains acides sont dans le même cas : en faisant agir le chlore ou le brome sur l'acide fumarique, on obtient un composé bromé, isomère ou identique avec l'acide succinique bibromé :



$$C^8H^4O^8 + Br^2 = C^8H^4Br^2O^8,$$

et il en est de même de quelques autres corps.

La seconde méthode consiste à substituer le chlore à l'oxygène dans le corps primitif. Elle est fondée, en général, sur une action réciproque entre le composé organique et l'acide chlorhydrique libre ou naissant

L'acide chlorhydrique naissant peut être dérivé d'un chlorure minéral, c'est-à-dire d'un corps capable de fournir au contact de l'eau de l'acide chlorhydrique et un composé oxygéné. Ces chlorures acides sont particulièrement les chlorures des métaux des dernières sections : chlorures d'étain, d'arsenic, d'antimoine, et les chlorures des métalloïdes : chlorures de soufre, de phosphore, etc. Parmi tous ces corps, le plus généralement employé est le perchlorure de phosphore, PCl^5. Il exerce son action suivant deux degrés différents, selon qu'on enlève la totalité du chlore qu'il renferme ou une partie seulement.

Commençons par l'élimination totale. Le perchlorure de phosphore, au contact d'un excès d'eau, produit de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique :



$$PCl^5 + 5HO = PO^5 + 5HCl.$$

La réaction s'opère avec une énergie et une rapidité remarquables : c'est en raison de cette circonstance que l'emploi du perchlorure de phosphore avait été proposé tout d'abord par MM. Dumas et Peligot, comme source d'acide chlorhydrique naissant, lors de leurs recherches classiques sur l'éthal. Depuis, le même réactif a été employé dans un grand nombre de cas en Chimie organique.

Si, par exemple, on fait agir le perchlorure de phosphore sur l'alcool, il produit une réaction comparable à celle à laquelle il donnerait naissance avec l'eau, c'est-à-dire qu'il développe de l'éther chlorhydrique et de l'acide

phosphorique. L'éther chlorhydrique obtenu, C^4H^5Cl, n'est autre chose que de l'alcool C^4H^5O, HO, dans lequel l'oxygène a été remplacé par du chlore.

Exécutons cette réaction dans une cornue ; elle est très-violente, comme vous le voyez. Lorsqu'elle a été poussée jusqu'à sa dernière limite, elle peut être représentée par la relation suivante :


$$2\,PCl^5 + 5C^4H^6O^2 = 2\,PO^5 + 5\,C^4H^5Cl + 5\,HCl.$$

Cependant, en réalité, la réaction est plus compliquée que ne l'indique la formule qui précède, parce que l'acide phosphorique naissant transforme une certaine quantité d'alcool en éthers phosphoriques acides : aussi l'alcool doit-il être employé en excès.

En faisant réagir de même le perchlorure de phosphore sur l'acide acétique, on obtient, par une réaction analogue, du chlorure acétique :


$$2\,PCl^5 + 5C^4H^4O^4 = 2\,PO^5 + 5\,C^4H^3ClO^2 + 5\,HCl.$$

Si on opère avec un acétate, au lieu d'opérer avec l'acide libre, on obtient un chlorure, au lieu d'acide chlorhydrique libre.

Jusqu'ici nous n'avons considéré que l'action du perchlorure de phosphore poussée jusqu'à sa limite extrême. Mais il est nécessaire de remarquer avec Gerhardt que cette action du perchlorure de phosphore se fait en deux temps, et qu'elle peut donner d'abord les produits d'une substitution moins avancée. Ainsi, si l'on décompose le perchlorure de phosphore par l'eau, employée en quantité insuffisante, on obtiendra l'oxychlorure de phosphore :


$$PCl^5 + H^2O^2 = PCl^3O^2 + 2\,HCl.$$

Tel est le premier terme de la substitution. En appliquant

la même réaction aux composés organiques, suivant les cas et suivant le degré de résistance de ces corps, on pourra s'arrêter également à un premier terme de chloruration. Ce terme est généralement le plus facile à obtenir, et il n'est possible de le dépasser qu'en réitérant les actions ou en les rendant plus énergiques, à l'aide de la chaleur ou d'un excès de perchlorure de phosphore.

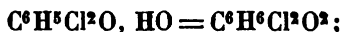
Indiquons quelques exemples de ces degrés successifs dans la substitution du chlore à l'oxygène.

Soit la glycérine, $C^6H^8O^6$ ou $C^6H^5O^3, 3HO$: ce corps est un alcool triatomique; on peut y introduire, à la place de l'oxygène et par des actions successives, 1, puis 2, puis 3 équivalents de chlore. Par une première réaction, qui peut être celle de l'acide chlorhydrique libre, on obtient un premier terme de substitution :



$$C^6H^5ClO^2, 2HO = C^6H^7ClO^4;$$

c'est la monochlorhydrine, premier éther chlorhydrique de la glycérine. En réitérant sur ce corps l'action de l'acide chlorhydrique libre, ou bien en attaquant la glycérine par le perchlorure de phosphore, on obtient un nouveau terme de substitution :



$$C^6H^5Cl^2O, HO = C^6H^6Cl^2O^2;$$

c'est la dichlorhydrine, deuxième éther chlorhydrique de la glycérine. Une troisième et dernière réaction, poussée à l'extrême à l'aide d'un excès de perchlorure de phosphore, produit la trichlorhydrine,



$$C^6H^5Cl^3;$$

c'est l'éther trichlorhydrique de la glycérine.

Telle est la progression suivant laquelle le chlore remplace l'oxygène dans les alcools.

Montrons maintenant comment le chlore peut remplacer l'oxygène dans un acide, tel que l'acide acétique, $C^4H^3O^3$, HO. En attaquant cet acide par le perchlorure de phosphore, sans précaution spéciale, on obtient le chlorure acétique, $C^4H^3ClO^2$, dans lequel un tiers seulement de l'oxygène de l'acide se trouve remplacé par du chlore.

Pour pousser plus loin, on emploie le chlorure de phosphore en grand excès, et on le fait réagir sur ce premier chlorure $C^4H^3ClO^2$. Le mélange est introduit dans un tube fermé, et maintenu à la température de 100 degrés, pendant quelque temps. Peu à peu tout l'oxygène de l'acide se trouve déplacé; finalement on obtient un trichlorure acétique, $C^4H^3Cl^3$. Le nouveau corps est analogue au chloroforme ou trichlorure formique, C^2HCl^3; on sait en effet que ce dernier est capable de produire l'acide formique, par la substitution inverse de l'oxygène au chlore.

Les exemples que nous venons de donner représentent les types de la substitution de l'oxygène au chlore dans les acides et dans les alcools. Ils mettent dans tout leur jour les procédés par lesquels une telle substitution peut être effectuée.

Venons à la troisième méthode destinée à introduire le chlore dans les composés organiques, c'est-à-dire à la substitution du chlore à l'hydrogène. Cette substitution s'opère directement, surtout sous l'influence de la lumière. Elle permet, en général, de remplacer tout l'hydrogène par du chlore dans un composé organique, à l'exception de l'hydrogène basique, c'est-à-dire séparable sous forme d'eau par l'action d'une base quelconque.

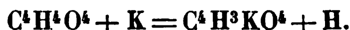
Telles sont les méthodes propres à opérer la substitution d'un élément négatif, tel que le chlore, à un autre

élément positif ou négatif, tel que l'oxygène ou l'hydrogène.

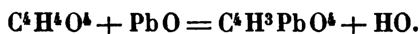
Cherchons maintenant comment les métaux et les éléments positifs peuvent être introduits dans les matières organiques. On peut opérer de trois manières différentes : par addition directe, par substitution à l'hydrogène et par substitution à l'oxygène.

L'addition directe des éléments métalliques n'offre pas encore d'application connue dans l'ordre des composés organiques. Cependant sa possibilité ne saurait être révoquée en doute, à cause de l'analogie qui existe entre l'hydrogène et les carbures d'hydrogène. En effet, Gay-Lussac et Thenard ont observé autrefois la formation de l'hydrure de potassium, par la combinaison directe de l'hydrogène avec le potassium. On est en droit de regarder comme probable une addition semblable du potassium et des autres métaux avec les principes organiques.

La seconde méthode, c'est-à-dire la substitution d'un métal à l'hydrogène, est au contraire très-facile à mettre en œuvre dans la plupart des cas. Citons quelques exemples généraux : soient d'abord les acides. La substitution du potassium, du fer, du zinc à l'hydrogène dans l'acide acétique se réalise aisément, car elle fournit les acétates :

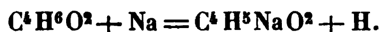

$$C^4H^4O^4 + K = C^4H^3KO^4 + H.$$

Rappelons encore que pour substituer à l'hydrogène un métal incapable d'agir sur l'acide acétique libre, il suffit d'employer un oxyde du métal, au lieu du métal lui-même :


$$C^4H^4O^4 + PbO = C^4H^3PbO^4 + HO.$$

La substitution du potassium ou du sodium à l'hydrogène s'opère également avec facilité dans les alcools et

dans les aldéhydes. Ainsi, l'action du sodium sur l'alcool ordinaire donne, comme nous avons vu, l'alcoolate de soude :



$$C^4H^6O^2 + Na = C^4H^5NaO^2 + H.$$

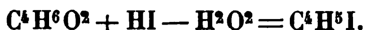
Une substitution analogue dans les carbures d'hydrogène paraît probable dans certains cas, quoiqu'elle n'ait pas encore été étudiée. Divers faits semblent l'indiquer, et elle est conforme aux analogies de l'ammoniaque (azoture d'hydrogène) avec les carbures d'hydrogène. On sait, en effet, que l'ammoniaque, traitée par le potassium, donne un azoture de potassium et d'hydrogène, AzH^2K :



$$AzH^3 + K = AzH^2K + H.$$

La troisième méthode consiste à substituer les métaux à l'oxygène dans les matières organiques : on la réalise suivant un mécanisme semblable à celui de la substitution du chlore à l'oxygène. On transforme d'abord le composé oxygéné en un composé iodé, chloré ou bromé, par substitution du chlore, du brome ou de l'iode à l'oxygène ; on fait agir ensuite le métal lui-même sur ce composé iodé, etc., et le métal se substitue à son tour au métalloïde, en même temps qu'il le déplace en s'y combinant. Ceci est une méthode très-générale dans l'étude des alcools.

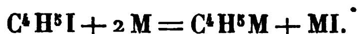
S'agit-il, par exemple, de l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$ ou plutôt C^4H^5O, HO? Pour introduire à la place de l'oxygène un métal quelconque, c'est-à-dire pour préparer le composé C^4H^5M, on commence par transformer l'alcool en éther iodhydrique :



$$C^4H^6O^2 + HI - H^2O^2 = C^4H^5I.$$

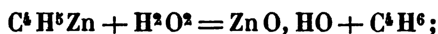
Cet éther chauffé ensuite avec le métal, ou avec un

alliage formé par ce métal et le sodium, produit le corps cherché, C^4H^5M :



$$C^4H^5I + 2M = C^4H^5M + MI.$$

Telle est la marche à suivre pour remplacer l'oxygène par le zinc, le cadmium, le plomb, le mercure, l'étain, etc. : on prépare ainsi le zinc-éthyle, le cadmium-éthyle, le plomb-éthyle, le mercure-éthyle, le stannéthyle, etc. Les corps obtenus par cette voie sont doués d'affinités très-énergiques : plusieurs s'enflamment au contact de l'air, ou, au moins, s'oxydent très-rapidement; avec l'eau ou les acides, la plupart produisent l'hydrure d'éthylène et un oxyde du métal :



$$C^4H^5Zn + H^2O^2 = ZnO, HO + C^4H^6;$$

c'est-à-dire qu'ils fournissent le moyen de remplacer dans l'alcool anhydre, C^4H^5O, l'oxygène par l'hydrogène.

Quelle sera la limite des réactions que nous pourrons produire par double décomposition entre deux principes organiques ainsi modifiés, l'un par l'introduction d'un métal, l'autre par l'introduction du chlore ou d'un corps analogue? Cette limite est déterminée par le nombre d'équivalents actifs introduits dans chacun de ces deux principes; mais elle ne dépend pas directement de la fonction chimique proprement dite du composé primitif, avant l'introduction de l'élément actif.

Envisageons d'abord un composé chloré. Autant ce composé contient d'équivalents de chlore, autant il pourra fixer d'équivalents du composé antagoniste. Prenons quelques exemples.

Soit un corps renfermant un seul équivalent de chlore, tel que le chlorure acétique : attaquons ce chlorure par

l'alcoolate de potasse, qui renferme un équivalent de potassium. Les deux corps réagissent à équivalents égaux et nous obtenons l'éther éthylacétique :



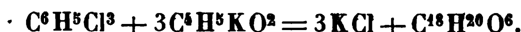
$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^5KO^2 = KCl + C^8H^8O^4.$$

De même, si nous faisons réagir l'alcoolate de potasse sur la monochlorhydrine, c'est-à-dire sur le premier éther de la glycérine, nous obtenons un éther double, formé par l'union des deux alcools à équivalents égaux :



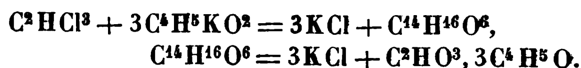
$$C^6H^7ClO^4 + C^4H^5KO^2 = C^{10}H^{12}O^6;$$

Mais si nous prenons un corps renfermant plusieurs équivalents de chlore, la trichlorhydrine ou éther trichlorhydrique de la glycérine, par exemple, $C^6H^5Cl^3$, et si nous faisons agir ce corps sur de l'alcoolate de potasse, qui renferme un seul équivalent de potassium, le résultat sera bien différent, quoique toujours déduit du même principe de réaction. En effet, l'éther mixte qui prendra naissance et que l'on appelle triéthyline, sera formé par l'addition d'un seul équivalent de glycérine, principe correspondant au corps trichloré, et de 3 équivalents d'alcool, principe correspondant au corps monopotassé :



$$C^6H^5Cl^3 + 3C^4H^5KO^2 = 3KCl + C^{18}H^{20}O^6.$$

Soit encore un trichlorure acide, le trichlorure formique (chloroforme), C^2HCl^3, par exemple. Ce corps, réagissant sur l'alcoolate de potasse, produira une réaction pareille à la trichlorhydrine : nous obtiendrons un éther formique trialcoolique, dans lequel 1 équivalent formique, correspondant au corps trichloré, a fixé 3 molécules éthyliques, correspondantes au corps monopotassique :



$$C^2HCl^3 + 3C^4H^5KO^2 = 3KCl + C^{14}H^{16}O^6,$$
$$C^{14}H^{16}O^6 = 3KCl + C^2HO^3, 3C^4H^5O.$$

Ce résultat est indépendant de la basicité de l'acide formique.

Donc, en général, un composé chloré pourra s'unir à autant d'équivalents d'un composé organique antagoniste, contenant un seul équivalent métallique, qu'il renferme d'équivalents de chlore; et réciproquement, s'il s'agit d'un principe contenant plusieurs équivalents métalliques. Cet énoncé exprime le résultat ultime de la substitution; il est évident d'ailleurs que l'on pourra obtenir également divers composés intermédiaires, formés par suite de l'élimination d'un seul équivalent de chlore ou de métal, de 2 équivalents de chlore ou de métal, etc., tous retenant encore une partie du chlore ou du métal contenu dans le principe originel. Ajoutons, pour compléter la notion de ce genre de réactions, que les phénomènes pourront souvent être arrêtés avant leur terme théorique, en raison de certaines décompositions, déterminées par les conditions de stabilité des substances réagissantes.

La limite des condensations que l'on peut réaliser par cette voie des doubles décompositions est ainsi définie : il nous reste à examiner quelles conditions rendent possibles les doubles décompositions qui forment la base de notre méthode. Pour nous en rendre compte, il est nécessaire de remonter jusqu'aux phénomènes mécaniques qui se passent au moment des combinaisons et qui rendent possible soit leur formation directe, soit leur formation indirecte. Quelques développements sont ici nécessaires.

Il existe deux ordres de combinaisons, savoir :

1° Les combinaisons dont la formation a lieu en vertu d'un travail positif des affinités; c'est-à-dire qu'elle est l'origine d'une manifestation de force vive, laquelle se

traduit par un dégagement de chaleur. Réciproquement, la décomposition de ces combinaisons exige une dépense de travail intérieur, qui s'exprime d'ordinaire par une absorption de chaleur. Telles sont les combinaisons de l'oxygène avec l'hydrogène, le phosphore, le carbone, les métaux; celles du chlore avec l'hydrogène et les métaux; celles des acides avec les bases, etc. C'est cet ordre de composés que l'on a coutume d'envisager lorsque l'on raisonne sur la combinaison chimique.

2° Les combinaisons dont la décomposition est l'origine d'une manifestation de force vive, laquelle se traduit en général par un dégagement de chaleur. Réciproquement, on est autorisé à admettre que la formation de ces combinaisons est accompagnée d'un travail négatif apparent; en d'autres termes, elle exige qu'une certaine quantité de force vive devienne latente. On peut avoir une idée de ces composés en les comparant à un ressort tendu : pour bander le ressort, il faut dépenser une certaine quantité de force vive, que sa détente fera reparaître. Cet ordre de combinaisons est généralement omis dans les raisonnements; cependant il n'est pas rare de le rencontrer en Chimie minérale : tels sont le protoxyde d'azote, le chlorure d'azote, les composés du chlore et de l'oxygène, divers acides métalliques, etc. Il est probable que cet ordre de composés est très-commun en Chimie organique, bien que les expériences propres à le mettre en évidence n'aient pas encore été faites. Je citerai cependant l'acide formique, en tant que produit par la combinaison de l'eau et de l'oxyde de carbone. La combustion de 1 équivalent d'acide formique, $C^2H^2O^4$, dégage 96 unités de chaleur; tandis que celle de l'oxyde de carbone correspondant, C^2O^2, dégage seulement 67 unités : inégalité d'autant plus frappante, que je compare

l'oxyde de carbone gazeux avec l'acide formique liquide, c'est-à-dire avec un corps dont la transformation en gaz, par l'effet de la combustion, absorbe une certaine quantité de chaleur. Or les deux ordres de combinaisons que je viens de signaler se forment dans des conditions bien différentes.

Les premières combinaisons sont les seules dont la formation soit possible directement, sans auxiliaire, sans le concours du temps, avec production d'un composé unique. Alors même qu'un agent auxiliaire, chaleur, lumière, électricité, etc., est nécessaire pour provoquer la combinaison, comme il arrive à la température ordinaire, cependant la combinaison une fois commencée continue le plus souvent d'elle-même. Dans tous les cas, le travail dépensé par cet agent auxiliaire n'est qu'une fraction du travail total produit par la combinaison. C'est ainsi que la main d'un enfant est parfois nécessaire pour faire écrouler un rocher : elle est la condition déterminante des effets mécaniques que cette chute pourra engendrer, mais elle n'est pas la cause efficiente.

Les secondes combinaisons, au contraire, ne peuvent pas se produire directement, ou sans le concours de l'une des circonstances suivantes : un agent auxiliaire, l'influence du temps, ou bien encore et le plus souvent le développement d'un composé simultané. En un mot, il faut toujours faire intervenir une cause capable de fournir le travail nécessaire à leur formation. Rappelons en peu de mots quels sont ces agents ou ces circonstances.

Les agents peuvent être les mêmes que précédemment, avec cette différence qu'ils donnent lieu cette fois à un travail positif supérieur au travail rendu latent dans l'acte de la combinaison.

La lumière produit de tels effets, comme le prouve la décomposition de l'acide carbonique par les végétaux.

L'électricité semble également capable de les engendrer, comme l'indique la formation directe de l'ozone (combinaison de l'oxygène avec lui-même), et peut-être aussi celle de l'acétylène.

La chaleur même semble les provoquer, alors qu'elle donne naissance à l'oxyde d'argent et à quelques composés analogues; elle les provoque, soit à la façon de la lumière, soit à la condition que les composés produits par une élévation subite de température aient été soustraits aussitôt par un brusque refroidissement à l'influence prolongée de cette même chaleur.

Enfin, une combinaison directe, accompagnée d'un travail négatif apparent, peut avoir lieu sous la seule influence du temps, en vertu de certaines actions lentes analogues aux actions vitales, et par l'effet d'un emmagasinement graduel de force vive qui résulte de quelque mécanisme encore obscur. C'est ce qui arrive par exemple dans la synthèse du formiate de potasse, par la combinaison directe de l'oxyde de carbone avec l'hydrate de potasse, combinaison qui s'opère même dans une obscurité absolue. Cette synthèse ne paraît pas pouvoir s'expliquer autrement, si l'on remarque que la chaleur de combustion de l'acide formique (96) est très-supérieure à la somme de la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone (67) et de la chaleur de combinaison de l'acide formique avec la potasse (14).

J'ai cru devoir énumérer les diverses circonstances relatives à la formation directe des composés du second ordre, afin de faire mieux comprendre le rôle des doubles décompositions, dans la formation indirecte de ces mêmes composés. En effet, les composés du second ordre se produisent surtout par voie indirecte et sous l'influence d'une combinaison simultanée; mais cette der-

nière doit être capable de produire isolément une quantité de chaleur, ou plus généralement une augmentation de force vive supérieure à celle qui devient latente lors de la formation du composé obtenu dans le même moment. Ainsi la production du chlorure d'azote, par l'action du chlore sur l'ammoniaque, est corrélative de celle de l'acide chlorhydrique. Pour comprendre pourquoi le chlorure d'azote dégage de la chaleur en se décomposant, il faut tenir compte de la force vive qui se manifeste dans la combinaison du chlore avec l'hydrogène. De même, pour comprendre la formation de l'acide chlorique dans la réaction du chlore sur l'eau, il faut tenir compte de la force vive manifestée dans la formation de l'acide chlorhydrique, qui prend naissance en même temps que l'acide chlorique.

On comprend dès lors toute l'efficacité des doubles décompositions, des substitutions, et plus généralement de ce qu'on appelle l'état naissant, pour déterminer la formation des combinaisons. C'est précisément cet artifice que nous avons mis en jeu dans nos expériences synthétiques, toutes les fois qu'il s'est agi de transformer un composé minéral en un composé organique : on voit quelles conditions règlent la possibilité de cet ordre de phénomènes.

En général, pour qu'une double décomposition soit possible, il faut que le résultat total des diverses réactions effectuées soit un dégagement de chaleur, ou plus généralement un travail positif, un accroissement de force vive. Telle est la condition fondamentale de toute double décomposition immédiate. On peut s'assurer que dans les exemples cités elle se trouve remplie.

Ainsi, en substituant du chlore à l'hydrogène dans un corps organique, de façon à obtenir un corps dérivé, on forme en même temps de l'acide chlorhydrique, et cet

acide, en se constituant, dégage une grande quantité de chaleur. Cette chaleur est manifeste dans la plupart des substitutions : elle peut aller même jusqu'à déterminer l'inflammation des substances réagissantes. De même, en faisant réagir du potassium ou du sodium sur une substance organique, soit acide, soit alcoolique, de façon à substituer le métal à l'hydrogène, il se dégage de la chaleur. Voilà pour les phénomènes de substitution qui donnent naissance aux premiers composés que nous nous proposons de faire réagir ensuite : il est évident que pour régénérer les corps primitifs, il faudrait leur rendre la force vive qu'ils ont perdue, lors de ces premières combinaisons.

Ce n'est pas tout : au moment où l'on fait réagir l'un sur l'autre le principe chloré et le principe métallique, de façon à opérer la double décomposition, la formation simultanée du chlorure métallique et du corps organique a lieu le plus souvent avec dégagement de chaleur.

En d'autres termes, je le répète, ce qui rend possible d'obtenir par voie de double décomposition les combinaisons qui ne se formeraient pas directement, c'est la production simultanée d'un composé métallique doué d'une grande stabilité, et dont la formation à l'état isolé donnerait lieu à une grande quantité de chaleur. L'accroissement de force vive correspondant est utilisé pour produire l'association de deux molécules organiques, incapables de s'unir directement.

Quelle est la constitution des corps ainsi obtenus par l'addition de deux molécules organiques? Sont-ils unitaires ou secondaires?

Je vais d'abord établir que les réactions génératrices n'indiquent rien à cet égard. Supposons, par exemple,

que le corps pris à l'état naissant le soit sous la forme de composé chloré. Soit le chlorure acétique et l'alcool, par exemple :



$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^8H^8O^4 + HCl;$$

ces deux corps donnent naissance à l'éther acétique, c'est-à-dire à un composé secondaire.

Soit maintenant une réaction analogue entre le chlorure carbonique et la benzine :



$$C^2O^2Cl^2 + C^{12}H^6 = C^{14}H^5ClO^2 + HCl;$$

elle fournit du chlorure benzoïque, transformable en acide benzoïque, c'est-à-dire en un composé unitaire.

La même incertitude se présente sur les corps qui dérivent des composés métalliques, ainsi que l'indiquent les deux exemples suivants :

L'alcoolate de potasse et l'acide formique donnent de l'éther formique, $C^6H^6O^4$, composé secondaire :



$$C^4H^5KO^2 + 2C^2H^2O^4 = C^6H^6O^4 + C^2HKO^4 + H^2O^2;$$

tandis que ce même alcoolate de potasse produit, avec l'oxyde de carbone, de l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, composé unitaire, isomérique avec l'éther formique :



$$C^4H^5KO^2 + C^2O^2 = C^6H^5KO^4.$$

En général, il est nécessaire de faire une étude spéciale des corps obtenus pour déterminer leur constitution. Il est probable, comme nous l'avons dit dans une de nos précédentes Leçons (p. 247), que la question pourrait être résolue en mesurant les quantités de chaleur dégagées au au moment des doubles décompositions : les corps unitaires doivent être ceux dont la formation détermine l'accroissement de force vive le plus considérable.

VINGT-SIXIÈME LEÇON.

(31 Mai 1864.)

Transformation d'un carbure d'hydrogène en carbures plus condensés par voie d'addition.

SOMMAIRE. — Formation du propylène par la réaction du formène et de l'oxyde de carbone.

Addition de deux carbures d'hydrogène. — Comment on est conduit à la prévoir par les travaux de M. Frankland et ceux de M. Williamson. — Méthode fondée par la double décomposition. — Premiers essais infructueux. — Deuxième et troisième méthodes. — Succès de M. Wurtz.

Réalisation des expériences. — Décomposition de deux éthers mélangés. — Électrolyse d'un mélange de deux sels. — Réaction entre un éther iodhydrique et un radical métallique composé.

MESSIEURS,

Dans l'étude des méthodes d'addition, nous nous attacherons à trois cas principaux, savoir :

1° La formation d'un carbure d'hydrogène plus condensé, à l'aide d'un autre carbure plus simple;

2° L'addition des éléments de l'oxyde de carbone à un composé organique;

3° L'addition des éléments de l'acide carbonique.

Commençons par la formation d'un carbure condensé au moyen d'un carbure plus simple. Nous citerons d'abord un exemple dans lequel la transformation s'opère à l'aide des corps libres et par une réaction directe, puis nous parlerons des métamorphoses produites sous l'influence de l'état naissant.

Dans la première réaction, il s'agit de prendre comme point de départ le formène, C^2H^4, le moins condensé de tous les carbures, pour arriver directement au propylène, C^6H^6, et à son hydrure, C^6H^8, c'est-à-dire à des

corps où le carbone est trois fois aussi condensé. Ainsi
la condensation du formène . . . . C^2H^4
déjà réalisée jusqu'à son premier homologue,
l'hydrure d'éthylène . . . . C^4H^6
se trouvera poussée jusqu'au second homologue,
l'hydrure de propylène . . . . C^6H^8

Pour parvenir à ce résultat, j'ai montré qu'il suffisait d'ajouter l'un à l'autre le carbone du formène et celui de l'oxyde de carbone. La réaction est la suivante :



$$2C^2H^4 + C^2O^2 = C^6H^6 + H^2O^2.$$

Un quart de l'hydrogène du formène se porte sur l'oxygène de l'oxyde de carbone, tandis que le carbone de ce dernier composé se réunit à celui du formène.

On obtient la réaction en faisant passer un mélange de deux volumes de formène et d'un volume d'oxyde de carbone à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre. Les gaz sortent de deux gazomètres; ils se mélangent dans un petit flacon contenant de l'acide sulfurique concentré destiné à les dessécher. Leurs proportions relatives sont réglées par les quantités d'eau versées en même temps dans les deux gazomètres. Une fois mélangés, ils sont dirigés à travers le tube de porcelaine. Ce dernier est chauffé à la température la plus basse possible, afin de produire la réaction, sans en détruire aussitôt les résultats.

Pour que l'expérience soit probante, il est nécessaire de veiller scrupuleusement à la pureté des gaz. Celle de l'oxyde de carbone est facile à obtenir; quant au formène, il faut certaines précautions. Ce gaz se prépare ordinairement par la distillation sèche des acétates; divers carbures et autres produits condensés l'accompagnent toujours dans cette préparation : il faut l'en débarrasser.

On y parvient en faisant passer lentement le formène à travers un petit flacon laveur contenant du brome. Ce liquide se combine aux carbures et autres produits condensés et donne naissance à des substances liquides qui restent dans le flacon. A l'aide d'un second flacon laveur contenant de la potasse et placé à la suite du premier, on dépouille le gaz des vapeurs du brome. Toute cette purification doit être effectuée avant d'introduire le formène dans le gazomètre destiné à l'expérience finale.

Revenons à cette dernière. A la sortie du tube de porcelaine, les gaz résultant de la réaction traversent un flacon vide, convenablement refroidi et destiné à condenser la vapeur d'eau; ils passent ensuite dans un vase contenant du brome et destiné à retenir le propylène formé; enfin, avant de s'échapper dans l'atmosphère, ils traversent une solution d'alcali caustique qui arrête les vapeurs de brome.

Le propylène est ainsi recueilli à l'état de bromure. On isole ce dernier composé en absorbant l'excès de brome par une solution de soude caustique.

On régénère ensuite le propylène à l'état de liberté en traitant son bromure par les procédés ordinaires, c'est-à-dire par l'eau, le cuivre et l'iodure de potassium, le tout étant renfermé dans un tube de verre et chauffé à 275 degrés pendant quelques heures. On peut ensuite faire l'analyse du propylène libre et en étudier les propriétés et les transformations.

Parmi ces dernières, il en est une fort caractéristique et que l'on peut réaliser directement sur le bromure : c'est la production de l'hydrure du propylène, C^6H^8, c'est-à-dire du carbure homologue du formène. Il suffit en effet, comme il a été dit ailleurs, de chauffer le bromure en vase scellé avec de l'eau et de l'iodure

de potassium, pour obtenir l'hydrure de propylène.

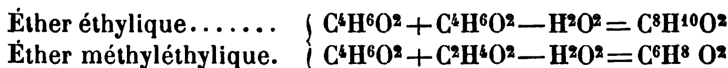
Nous allons nous occuper maintenant d'une réaction plus générale et qui consiste à ajouter l'un à l'autre, dans les conditions de l'état naissant, le carbone de deux carbures d'hydrogène. Ce problème s'est présenté tout naturellement à la suite des recherches de M. Frankland sur le méthyle, et de celles de M. Williamson sur les éthers mixtes. La filiation des idées qui y conduisent est très-digne d'intérêt.

Les recherches de M. Frankland avaient montré qu'un éther iodhydrique fournit par sa décomposition un carbure d'hydrogène, tel que le méthyle, C^2H^3, dérivé de l'éther méthyliodhydrique, C^2H^3I; et l'éthyle, C^4H^5, dérivé de l'éther iodhydrique, C^4H^5I. Seulement le carbone est deux fois aussi condensé dans le carbure dérivé que dans l'éther ou dans l'alcool correspondant; il est pareillement deux fois aussi condensé que dans le carbure originel, que l'on peut envisager comme le générateur primitif de cet éther et cet alcool. Je m'explique : le formène, C^2H^4, carbure générateur des éthers et de l'alcool méthyliques, peut produire l'éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl, et l'éther méthyliodhydrique, C^2H^3I, tous deux représentés par 4 volumes, au même titre que le formène, c'est-à-dire renfermant le carbone sous la même condensation. Mais si l'on enlève l'iode à ces éthers, ce qui revient à ôter un équivalent d'hydrogène au formène, on obtient le méthyle dans lequel le carbone est deux fois aussi condensé. Si le formène répond à la formule C^2H^4, le méthyle doit donc avoir pour formule C^4H^6, représentant le même volume de vapeur. Nous avons déjà insisté sur ces résultats.

Or, cette relation entre le carbure générateur et le carbure dérivé est précisément la même que les travaux de

M. Williamson ont démontrée exister entre l'éther ordinaire et l'alcool, et plus généralement entre un alcool et l'éther hydrique correspondant. Nous avons vu, en effet, que si l'on enlève à l'alcool, $C^4H^6O^2$, un équivalent d'eau, on obtient l'éther ordinaire; mais, dans la vapeur de ce dernier corps, le carbone est deux fois aussi condensé que dans la vapeur de l'alcool. La formule C^4H^5O ne représenterait donc qu'un volume moitié moindre que la formule $C^4H^6O^2$. Pour que les formules de l'éther et de l'alcool soient équivalentes avec la condensation de leur vapeur, ou, comme on dit, représentent 4 volumes de vapeur, il faut écrire l'éther $C^8H^{10}O^2$, l'alcool étant $C^4H^6O^2$.

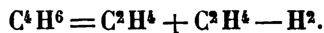
Il résulte de là, comme nous l'avons exposé, que l'éther ordinaire doit donc être regardé comme résultant de la combinaison de deux molécules d'alcool réunies en une seule. Cette conception, démontrée par les expériences de M. Williamson, l'a conduit à prévoir l'existence et à réaliser la formation des éthers mixtes, formés par la combinaison de deux alcools différents :



Éther éthylique....... $C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^8H^{10}O^2$

Éther méthyléthylique. $C^4H^6O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^6H^8O^2$

Appliquons les mêmes raisonnements au méthyle, comparé avec le formène. Au même titre que l'éther ordinaire résulte de la combinaison de 2 équivalents d'alcool, le méthyle résultera de la combinaison de 2 molécules de formène :



$$C^4H^6 = C^2H^4 + C^2H^4 - H^2.$$

Il est dès lors naturel de chercher à combiner avec le formène, non plus un nouvel équivalent du même carbure, mais un équivalent d'un autre carbure d'hydro-

gène, de la même façon que l'on a combiné avec l'alcool un équivalent d'un autre alcool.

On est donc conduit à prévoir l'existence et à réaliser la formation des carbures mixtes, tels que les suivants :


Méthyléthyle..... $C^6H^8 = C^2H^4 + C^4H^6 - H^2$,


Méthylpropyle.... $C^8H^{10} = C^2H^4 + C^6H^8 - H^2$,


$$C^{2(n+m)}H^{2(p+q)+2} = C^{2m}H^{2p+2} + C^{2n}H^{2q+2} - H^2.$$

C'est en effet ainsi que les chimistes ont procédé dans la découverte de ces curieux composés.

Vers 1850, c'est-à-dire aussitôt après la découverte de M. Frankland, M. Hofmann et M. Brodie ont tenté, chacun de son côté, de réaliser ces combinaisons. Ils ont procédé suivant les notions de double décomposition, si bien mises en évidence par M. Williamson. Ainsi, en faisant réagir l'éther amyliodhydrique sur le zinc-éthyle, on espérait obtenir l'éthylamyle :


$$C^{10}H^{11}I + C^4H^5Zn = C^{14}H^{16}.$$

Mais l'expérience a échoué, sans doute faute de quelques précautions que la connaissance de cet ordre de composés, aujourd'hui plus complète, permettrait de prendre maintenant. En effet, la même réaction a réussi depuis dans d'autres circonstances et elle constitue en réalité l'une des méthodes générales propres à réunir le carbone de deux carbures d'hydrogène.

En 1856, M. Wurtz, reprenant la même idée, a obtenu précisément les composés cherchés et réalisé la découverte des carbures mixtes, en s'appuyant sur deux autres méthodes, fondées toutes deux sur l'état naissant, mais qui font intervenir deux réactions indépendantes l'une de l'autre.

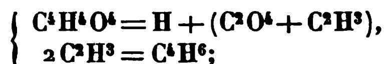
L'une de ces méthodes consiste à décomposer deux éthers iodhydriques mélangés, par un même réactif, tel que le sodium :



$$C^4H^5I + C^{10}H^{11}I + Na^2 = C^{14}H^6 + 2\,NaI.$$

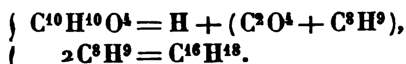
Le carbone et l'hydrogène des deux éthers se réunissent, tandis que le sodium élimine l'iode. C'est ainsi que M. Wurtz a obtenu l'éthylamyle et toute une série de carbures analogues.

L'autre méthode repose sur le procédé découvert par M. Kolbe pour obtenir le méthyle et les carbures du même ordre, c'est-à-dire sur l'électrolyse des sels. Avec les acétates, par exemple, M. Kolbe obtenait le méthyle :



$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^4O^4 = H + (C^2O^4 + C^2H^3), \\ 2\,C^2H^3 = C^4H^6; \end{array}\right.$$

avec les valérates, le butyle :



$$\left\{\begin{array}{l} C^{10}H^{10}O^4 = H + (C^2O^4 + C^8H^9), \\ 2\,C^8H^9 = C^{16}H^{18}. \end{array}\right.$$

En réunissant les deux réactions, c'est-à-dire en électrolysant un mélange de deux sels, M. Wurtz a obtenu le butyléthyle.

Double décomposition entre un radical métallique composé et un éther iodhydrique, réaction d'un métal sur deux éthers mélangés, électrolyse de deux sels mélangés, telles sont les trois méthodes générales par lesquelles on peut réunir deux carbures d'hydrogène.

Entrons maintenant dans quelques développements sur la réalisation pratique de ces diverses méthodes.

Soit d'abord la réaction du sodium sur un mélange de deux éthers iodhydriques : on introduit les deux éthers iodhydriques à proportion équivalente dans une cornue,

on y ajoute un excès notable de sodium et on élève la température. La réaction n'est pas instantanée, mais progressive; c'est pourquoi il est nécessaire d'éviter la séparation des produits volatils et leur distillation. A cet effet, on condense les vapeurs au moyen d'un réfrigérant adapté à la cornue et incliné de manière à ramener sans cesse dans la cornue le liquide condensé. Le terme de la réaction est atteint, dès que le liquide volatilisé ne contient plus d'iode; ce qui est accusé par l'un des deux signes suivants : ce liquide ne précipite plus les sels d'argent, et il ne met plus d'iode en liberté, lorsqu'on le traite par l'acide nitrique fumant. Dès qu'il en est ainsi, on incline le réfrigérant en sens contraire et on distille le produit. On le soumet finalement à une nouvelle distillation fractionnée.

La seconde méthode, c'est-à-dire l'électrolyse d'un mélange de deux sels, peut être mise en usage au moyen des appareils que nous avons décrits précédemment : on emploie un vase à précipité, au centre duquel se trouve un vase poreux. C'est dans ce dernier que l'on introduit le pôle positif, où doivent se réunir les carbures d'hydrogène. On verse dans les deux vases un mélange des deux solutions salines, telles que l'acétate et le valérate, associés à équivalents égaux; on y fait passer le courant de six ou huit éléments Bunsen. Si le carbure mixte est gazeux, on le dégage à la manière ordinaire; s'il est liquide, il suffit de le recueillir à la surface de la solution saline : on le purifie ensuite par une distillation convenable.

Enfin la troisième méthode s'applique simplement en mettant en présence les deux composés renfermant, l'un le métalloïde, l'autre le métal. L'action est ici directe, mais elle a lieu avec une promptitude et une énergie

diverses, suivant les deux corps que l'on met en présence. Tantôt on opère dans des vases scellés, tantôt dans des vases communiquant avec l'atmosphère. Le plus souvent on doit compléter les réactions à l'aide de la chaleur.

VINGT-SEPTIÈME LEÇON.

(3 Juin 1864.)

Addition des carbures d'hydrogène (suite).

SOMMAIRE. — Préparation du zinc-éthyle. — Ancien procédé de M. Frankland. Procédé de MM. Rieth et Beilstein. — Nouveau procédé de MM. Frankland et Duppa pour la préparation des radicaux métalliques, fondé sur la production préalable du radical mercuriel.

Constitution des carbures formés par addition. — Série $C^{2n}H^{2n+2}$. — Dérivés chlorés. — Ce qui reste à faire. — Série $C^{2n}H^{2n}$. — Expériences de M. Wurtz.

Messieurs,

Dans la préparation des carbures mixtes, les composés éthérés qui renferment des métaux, autrement dit les radicaux métalliques composés, jouent un rôle extrêmement important; c'est pourquoi je crois utile de décrire le mode de préparation de quelques-uns d'entre eux, en commençant par le plus usité, c'est-à-dire par le zinc-éthyle.

Le zinc-éthyle, découvert par M. Frankland, est un liquide incolore, bouillant à 118 degrés, brûlant spontanément au contact de l'air, décomposable au contact de l'eau; ce sont là des propriétés qu'il importe de connaître pour réaliser sa préparation.

Le principe du procédé préparatoire consiste à décomposer l'éther iodhydrique par le zinc; l'iode se change en iodure de zinc, et le zinc remplace l'iode éliminé (1) :



$$C^4H^5I + 2Zn = C^4H^5Zn + ZnI.$$

(1) La réaction véritable est un peu plus compliquée, en raison de la formation de corps intermédiaires, dont l'étude est étrangère à notre sujet.

Trois procédés ont été successivement employés. Nous allons les indiquer.

Le premier procédé est fondé sur la réaction directe du zinc sur l'éther iodhydrique. Mais cette réaction s'opère vers 150 degrés, tandis que l'éther iodhydrique bout à 72 degrés. C'est pourquoi, pour maintenir ce corps à l'état liquide, M. Frankland introduisait d'abord les substances qu'il voulait faire réagir dans une petite marmite de cuivre rouge, fermée par un couvercle de cuivre, fixé lui-même au moyen de boulons. Pour obtenir une réaction plus nette, on dissout l'éther iodhydrique dans l'éther ordinaire; il faut d'ailleurs opérer sur des substances absolument anhydres. On chauffe le tout au bain d'huile. Lorsque la réaction est terminée, on distille le zinc-éthyle, en rouvrant une tubulure de l'appareil.

Tel était le procédé primitif de M. Frankland; mais ce procédé est aujourd'hui abandonné pour deux autres plus simples, qui sont dus, l'un à MM. Rieth et Beilstein, l'autre à MM. Frankland et Duppa.

Commençons par le procédé de MM. Rieth et Beilstein. Indiquons-en le principe : puis nous signalerons la préparation du zinc-sodium sur lequel il est fondé; la construction de l'appareil destiné à la réaction; l'exécution de la réaction même; enfin la purification du zinc-éthyle.

Le principe du procédé de MM. Rieth et Beilstein consiste à remplacer le zinc pur par un alliage de zinc et de sodium, découvert autrefois par Gay-Lussac et Thenard; entre cet alliage et l'éther iodhydrique, la réaction s'opère à une température beaucoup plus basse que précédemment, et elle n'exige pas le concours de l'éther ordinaire. En raison de ces deux circonstances, les appareils n'ont pas besoin de supporter une pression supérieure à deux atmosphères. Ce n'est pas tout : les auteurs ayant

reconnu que la réaction, une fois commencée avec le zinc-sodium, continue dans les mêmes conditions avec le zinc pur, les auteurs, dis-je, ont remplacé le zinc-sodium par du zinc additionné d'une petite quantité de zinc-sodium. Il est probable que sous l'influence de cet alliage il se forme d'abord certains composés intermédiaires, plus facilement décomposables que les corps primitifs, et susceptibles de se régénérer sans cesse aux dépens du zinc et du zinc-éthyle d'une part, de l'iodure de zinc et de l'éther iodhydrique d'autre part.

Pour obtenir le zinc-sodium, on fait fondre dans un creuset de fer une certaine quantité de zinc, puis on y ajoute le quart de son poids de sodium par petits fragments. La réaction est très-vive. Lorsqu'elle est terminée, on laisse refroidir le creuset, ou mieux on coule la matière dans un creuset de terre qui pourra ensuite être cassé. Le culot métallique refroidi, on enlève à l'aide d'un couteau la plus grande partie du sodium en excès, lequel se trouve à la surface; on détruit le reste en projetant l'alliage métallique dans l'eau. Il doit ensuite être séché avec soin. Cet alliage bien préparé ne décompose l'eau que faiblement à la température ordinaire.

L'appareil destiné à la préparation du zinc-éthyle consiste dans une cornue tubulée de verre, adaptée à un réfrigérant et placée dans un bain d'huile. Tous les vases doivent être desséchés avec soin à l'avance, ainsi que le zinc mis en œuvre. On introduit dans la cornue le mélange de zinc et de zinc-sodium. A l'extrémité du réfrigérant, on adapte un tube coudé, d'une longueur de 80 centimètres environ, et qui plonge dans un tube vertical plus large et fermé à la partie inférieure. On versera plus tard dans ce large tube une colonne de mercure, de telle façon que les gaz renfermés dans l'appareil devront,

n'exiger aucun appareil spécial et de pouvoir être réalisée au contact de l'air, le mercure-éthyle étant peu oxydable.

Quand la réaction est terminée, on ajoute de l'eau au contenu du flacon, ce qui dissout l'iodure de sodium, et sépare la liqueur en deux couches. On agite la partie insoluble dans l'eau avec une solution alcoolique de potasse, pour détruire l'éther acétique. On lave ensuite le produit avec de l'eau, et on le dessèche au moyen du chlorure de calcium. Enfin on le distille à 159 degrés, ce qui fournit le mercure-éthyle dans un état complet de pureté.

Dans les circonstances que je viens de signaler, l'action du mercure sur l'éther iodhydrique se trouve déterminée par la présence de l'éther acétique. Sans entrer dans la théorie encore assez obscure de ce phénomène, il suffit de dire qu'il est général et s'exerce avec tous les éthers iodhydriques proprement dits : nous pouvons donc former ainsi, avec une égale facilité, le mercure-méthyle, le mercure-amyle, etc. Or cette première métamorphose est d'une haute importance. En effet, le radical mercuriel une fois obtenu, pour préparer tout autre composé analogue, le zinc-éthyle, par exemple, il suffit de mettre le premier corps en contact avec du zinc :



$$C^4H^5Hg + Zn = C^4H^5Zn + Hg.$$

Cette nouvelle réaction s'effectue sous l'influence d'une température de 100 degrés, prolongée pendant une trentaine d'heures. D'après les propriétés du zinc-éthyle signalées précédemment, elle doit être réalisée soit dans un vase scellé, soit dans une atmosphère d'acide carbonique et à l'abri de l'humidité. Finalement on isole le zinc-éthyle, volatil à 118 degrés, en le distillant à l'aide d'un bain d'huile.

La même méthode s'applique à la préparation des divers radicaux zinciques, avantage d'autant plus précieux que le procédé donné plus haut pour la préparation du zinc-éthyle ne saurait être appliqué sans modification à celle du zinc-méthyle ou du zinc-amyle.

Si nous voulons, par exemple, obtenir le zinc-méthyle, nous préparerons le mercure-méthyle, comme précédemment; puis nous le chaufferons avec du zinc, à 120 degrés, pendant vingt-quatre heures, dans un tube scellé. Une rectification fournira à l'état de pureté le zinc-méthyle, liquide volatil à 46 degrés, et encore plus inflammable que le zinc-éthyle.

Ces détails donnés sur la préparation des radicaux métalliques composés, revenons à l'étude des carbures complexes qu'ils servent à former. Nous avons indiqué la préparation de ces carbures; il s'agit maintenant de discuter leur constitution, c'est-à-dire de savoir si ces carbures sont unitaires et comparables de tous points aux carbures simples, qui répondent à une formule également condensée; ou bien si ce sont des composés secondaires. C'est là une question du plus haut intérêt; elle n'est pas encore résolue complétement dans l'état actuel de la science, mais il existe diverses données propres à permettre une première discussion.

Examinons à ce point de vue les deux principales séries de carbures mixtes que l'on a obtenus jusqu'à présent par la réunion de carbures plus simples. Dans l'une de ces séries, l'hydrogène excède de deux unités le carbone : les carbures qu'elle renferme sont par conséquent de la forme $C^{2n}H^{2n+2}$; dans l'autre série, le carbone et l'hydrogène sont contenus à équivalents égaux : les carbures qu'elle renferme répondent à la forme $C^{2n}H^{2n}$.

Soit un carbure de la première série, obtenu, par

exemple, dans la réaction du sodium sur un mélange de deux éthers iodhydriques; tel est l'éthylamyle, $C^{14}H^{16}$:

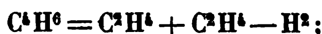


$$C^4H^5I + C^{10}H^{11}I - I^2 = C^{14}H^{16}.$$

Cet éthylamyle est-il comparable à un éther mixte, c'est-à-dire formé de deux groupes distincts et susceptible de se scinder de nouveau et d'une manière nécessaire en deux composés simultanés, contenant l'un 10, l'autre 4 équivalents de carbone? En un mot, est-ce un corps secondaire? Ou bien au contraire l'union des molécules hydrocarburées est-elle complète dans l'éthylamyle? le corps est-il devenu unitaire, c'est-à-dire capable d'engendrer d'une manière régulière tout l'ensemble des corps qui contiennent 14 et 12 équivalents de carbone, sans parler des composés moins condensés? En un mot, sa constitution chimique est-elle semblable à celle de l'hydrure d'œnanthylène, $C^{14}H^{16}$? à supposer même que ces deux carbures ne soient pas absolument identiques. Ce sont des problèmes qui ne me paraissent pas encore suffisamment éclaircis. Les seules expériences qui aient été faites à cet égard, fort intéressantes d'ailleurs, sont celles de M. Schorlemmer.

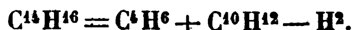
Ce chimiste a soumis l'éthylamyle à l'action du chlore, et il a étudié les composés chlorés résultants; c'est précisément le même genre d'épreuves qu'il avait déjà mis en usage, comme nous l'avons vu précédemment, dans le but d'étudier la constitution du méthyle.

Dans le cas du méthyle, la génération du carbure répond à l'équation suivante :



$$C^4H^6 = C^2H^4 + C^2H^4 - H^2;$$

de même, dans la génération de l'éthylamyle :



$$C^{14}H^{16} = C^4H^6 + C^{10}H^{12} - H^2.$$

Les deux cas sont donc comparables. Or, dans le premier cas, l'auteur avait étudié le méthyle monochloré, C^4H^5Cl, et le méthyle bichloré, $C^4H^4Cl^2$, comparativement avec l'hydrure d'éthylène chloré et l'hydrure d'éthylène bichloré. De même il a étudié l'éthylamyle monochloré, $C^{14}H^{15}Cl$, et bichloré, $C^{14}H^{14}Cl^2$, et il les a comparés avec les dérivés correspondants de l'hydrure d'œnanthylène.

Or, non-seulement les deux carbures ont des propriétés physiques, telles que densité, point d'ébullition, etc., à peu près identiques; mais il en est de même de leurs dérivés chlorés. Les choses se passent donc pour l'éthylamyle comme pour le méthyle.

Ces faits rendent l'identité des deux carbures probables; cependant je ne pense pas qu'ils suffisent pour l'établir avec toute rigueur. En effet, ce ne serait pas la première fois qu'une molécule réellement complexe se comporterait dans ses combinaisons chlorées à la façon d'une molécule unitaire. Le cas s'est déjà présenté dans l'étude des éthers acétiques; il se retrouve probablement dans celle des alcalis. Pour décider la question qui nous occupe, il faudrait exécuter un autre genre d'épreuves, obtenir, par exemple, avec l'éthylamyle certains dérivés oxygénés contenant 14 équivalents de carbone et capables d'engendrer tous les corps qui renferment le carbone dans le même état de condensation, tels que :

l'acide œnanthique. . . . . $C^{14}H^{14}O^4$
l'alcool œnanthylique. . . . . $C^{14}H^{16}O^2$;

il faudrait également obtenir toute la série des corps qui renferment 12 équivalents de carbone, tels que :

l'acide caproïque. . . . . $C^{12}H^{12}O^4$
l'acide adipique. . . . . $C^{12}H^{10}O^8$

et ainsi de suite.

Si l'éthylamyle traité à la manière de l'hydrure d'œnanthylène fournit, non-seulement tous les dérivés distincts qui correspondent à l'éthylène et à l'amylène, mais encore tous les autres corps que nous venons d'indiquer, et dans lesquels la condensation acquise se montre définitive, alors seulement l'identité chimique de l'éthylamyle et de l'hydrure d'œnanthylène sera rigoureusement établie.

Passons maintenant aux carbures de la seconde série, c'est-à-dire aux carbures de la forme $C^{2n}H^{2n}$: leurs propriétés sont des plus remarquables.

L'un d'eux surtout a été fort étudié par M. Wurtz; il a pour formule $C^{10}H^{10}$, comme l'amylène, et il possède les mêmes propriétés physiques. Il a été obtenu en faisant agir le zinc-éthyle sur l'éther allyliodhydrique :



$$C^6H^5I + C^4H^5Zn = ZnI + C^{10}H^{10}.$$

Deux hypothèses peuvent être faites sur sa constitution : ce carbure peut être un composé secondaire, formé par la combinaison de l'éthylène avec le propylène, C^6H^6, C^4H^4; ou bien il peut être un composé unitaire, identique avec l'amylène, $C^{10}H^{10}$.

Les propriétés physiques de l'éthylpropylène et celles de l'amylène sont en effet les mêmes, comme nous venons de le dire. Mais les propriétés physiques ne suffisent pas pour décider de leur identité, car nous avons cité de nombreux exemples de corps métamères doués de propriétés physiques identiques.

Consultons les propriétés chimiques, et pour ne pas trancher trop légèrement la question, examinons *à priori* quelles doivent être les propriétés de ces deux carbures, d'après les prévisions qui résultent des théories générales de la Chimie organique. Ces propriétés peuvent être envisagées à deux points de vue : au point de vue des com-

binaisons immédiates et au point de vue des oxydations. Or, je dis que sous le premier point de vue, les deux carbures peuvent se comporter semblablement, tout en étant distincts sous le second. Voici ce qui le prouve.

L'amylène, $C^{10}H^{10}$, est un carbure de la série $C^{2n}H^{2n}$, c'est-à-dire un carbure incomplet (*voir* p. 264), susceptible de s'unir avec son volume d'hydrogène, $C^{10}H^{10}H^2$, de chlore, $C^{10}H^{10}Cl^2$, de brome, $C^{10}H^{10}Br^2$. Il s'unit également avec une multitude de corps équivalents aux précédents, au point de vue de leur volume gazeux; ainsi il se combine avec 1 équivalent d'hydracide, $C^{10}H^{10}HI$, avec un double équivalent d'eau, $C^{10}H^{10}H^2O^2$, etc. Tel est l'ordre des combinaisons immédiates que l'amylène peut contracter.

Or il est facile d'établir *à priori* que l'éthylpropylène doit jouir précisément des mêmes propriétés. En effet, ce corps, C^6H^6, C^4H^4, résulte de l'addition de deux carbures appartenant à la série $C^{2n}H^{2n}$, et susceptibles de former tous deux séparément des combinaisons du même genre que celles que nous venons de citer. Chacun d'eux est une molécule incomplète, possédant deux unités de combinaison, ce qui fait quatre unités pour le système $C^6H^6 + C^4H^4$, avant la réunion. Par le fait de cette dernière, le système se complète en partie et perd deux unités de combinaison. Mais on conçoit qu'il en conserve encore deux unités; ce sera donc un carbure incomplet, exactement au même titre que ses générateurs. L'éthylpropylène devra donc s'unir comme ceux-ci à 2 équivalents de chlore, de brome, à 1 équivalent d'hydracide, à un double équivalent d'eau, etc. Il pourra dès lors fournir par combinaison immédiate des dérivés isomériques avec ceux de l'amylène, et il existera entre les propriétés physiques des dérivés une ressemblance pareille à celle

qui rapproche les propriétés des carbures générateurs. Ce n'est donc pas par cet ordre de composés que l'on pourra décider la constitution de l'éthylpropylène. Voilà ce que la théorie indique.

Ces déductions concordent avec les faits. M. Wurtz, en effet, a obtenu avec l'éthylpropylène un composé bromé, un iodhydrate, un hydrate, etc., comparables aux dérivés de l'amylène. Mais l'identité des deux carbures ne résulte pas d'une manière nécessaire de ces observations. En effet les ressemblances sont ici du même ordre que celles qui se présentent dans l'étude des alcalis, tels que la propylammine,



$$C^6H^9Az,$$

comparée à l'éthylméthylammine,



$$C^4H^4, C^2H^2, H^3Az,$$

et à la triméthylammine,



$$C^2H^2, C^2H^2\ C^2H^2, H^3Az.$$

Or, dans le cas de ces alcalis organiques, c'est par les phénomènes d'oxydation que nous avons réussi à distinguer des corps isomères qui se comportaient de la même manière dans leurs combinaisons immédiates. Pour établir une différence, nous avons employé l'action destructive des composés oxygénés de l'azote, et transformé les alcalis en éthers nitreux, correspondants aux alcools générateurs. Il faudrait opérer d'une manière analogue avec l'amylène et avec l'éthylpropylène, c'est-à-dire les oxyder, et chercher à obtenir avec ces deux corps des dérivés contenant, avec certitude, 10 équivalents de carbone, tels que l'acide valérianique, $C^{10}H^{10}O^4$, 8 équivalents de carbone, tels que l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, etc.;

enfin comparer soigneusement, non-seulement la composition des corps provenant de cette double origine, mais aussi leurs propriétés spéciales, telles que solubilité, forme cristalline définie numériquement, etc. Peut-être réussira-t-on d'ailleurs à dédoubler ces carbures mixtes dans d'autres circonstances encore inconnues. A ce point de vue, il me paraît utile d'ajouter que M. Wurtz, en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'éthylpropylène, a obtenu accidentellement, à côté du composé normal $C^{10}H^{11}I$, deux autres corps, savoir l'éther éthyliodhydrique, C^4H^5I, et le composé $C^{12}H^{13}I$. Le premier correspond précisément à l'éthylène, C^4H^4; tandis que le second pourrait dériver de 2 molécules de propylène, C^6H^6, réunies en une seule, c'est-à-dire du dipropylène, $C^{12}H^{12}$. Si ces faits venaient à prendre un caractère plus décisif, ils tendraient à prouver que l'éthylamyle est réellement un carbure secondaire, simplement isomère avec l'amylène. Mais jusqu'à présent la question doit être réservée.

VINGT-HUITIÈME LEÇON.

(7 Juin 1864.)

Addition de l'oxyde de carbone.

SOMMAIRE. — Oxyde de carbone libre : acide formique; acide propionique.

Oxyde de carbone naissant. — Son origine. — Transformation de l'acide cyanhydrique en formiate d'ammoniaque et réciproquement.

Fixation de l'oxyde de carbone sur les alcools. — Nitriles. — Identité des nitriles et des éthers cyanhydriques. — Transformation d'un alcool dans l'acide de la série supérieure.

Préparation des éthers cyanhydriques.

Transformation des éthers cyanhydriques en alcalis par l'hydrogène naissant.

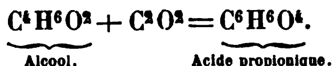
Constitution des acides dérivés des éthers cyanhydriques : deux cas distincts. — Acides de la série aromatique : isomérie. — Acides de la série éthylique : identité.

Application des mêmes réactions aux alcools polyatomiques.

Messieurs,

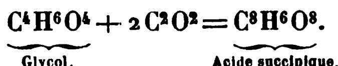
Nous allons nous occuper aujourd'hui de la formation des principes organiques condensés qui peuvent être produits par l'addition des éléments de l'oxyde de carbone. Citons d'abord quelques exemples de ce genre de synthèses.

En combinant, sous l'influence de l'état naissant, l'alcool ordinaire et l'oxyde de carbone, on forme l'acide propionique :



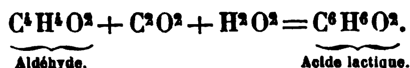
$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + C^2O^2 = \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{Acide propionique.}}.$$

La même réaction s'applique aux autres alcools, au phénol, aux alcools polyatomiques :



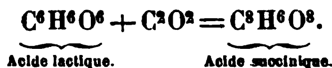
$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + 2\,C^2O^2 = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}}.$$

aux aldéhydes :



$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + C^2O^2 + H^2O^2 = \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}}.$$

aux acides :



$$\underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}} + C^2O^2 = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}}.$$

etc.

Comment ces additions d'oxyde de carbone peuvent-elles être opérées? Nous répondrons qu'elles peuvent être exécutées au moyen de deux méthodes :

1° La première consiste à fixer l'oxyde de carbone libre; elle est applicable seulement dans quelques cas particuliers.

2° La seconde méthode fixe l'oxyde de carbone naissant, tel qu'il résulte de la décomposition de l'acide cyanhydrique; cette méthode est beaucoup plus générale.

Commençons par la première méthode, comme plus propre à établir le principe de la réaction.

Le type des fixations d'oxyde de carbone libre se trouve dans la formation synthétique de l'acide formique, exposée au commencement de ce cours (p. 153),



$$C^2O^2 + KO, HO = C^2HKO^4,$$

c'est-à-dire



$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4.$$

Dans un certain sens, on est donc autorisé à dire que l'acide formique équivaut à l'oxyde de carbone, et peut, dans des conditions déterminées, devenir une source d'oxyde de carbone naissant.

La même réaction s'applique à la rigueur à l'addition de l'oxyde de carbone avec les alcools; j'ai observé, en effet,

que l'on peut faire absorber directement ce gaz par les alcoolates alcalins, de façon à changer l'alcool en acide propionique :

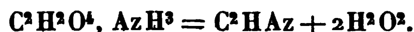


$$C^2O^2 + C^4H^5NaO^2 = C^6H^5NaO^4.$$

Mais la quantité de propionate de soude qui se forme dans cette circonstance est très-faible, le produit principal étant du formiate; quelques précautions que l'on prenne dans la préparation de l'alcoolate de soude, la liqueur contient toujours de la soude libre qui absorbe l'oxyde de carbone, de préférence à l'alcoolate.

La méthode la plus générale, au point de vue des applications, consiste à fixer l'oxyde de carbone naissant. Elle a été découverte simultanément, en France, par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, et, en Allemagne, par MM. Kolbe et Frankland. Elle repose sur certaines relations que M. Pelouze avait fait connaître précédemment entre l'acide cyanhydrique et l'acide formique. Ces relations étant établies, mes expériences sur la transformation directe de l'oxyde de carbone en acide formique permettent de conclure à l'équivalence entre l'acide cyanhydrique et ce même oxyde de carbone.

Exposons les recherches de M. Pelouze. Ce savant a observé que lorsqu'on soumet le formiate d'ammoniaque à la distillation, en opérant sur de petites quantités, ce sel se décompose vers 160 degrés, avec formation d'acide cyanhydrique :



$$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2HAz + 2H^2O^2.$$

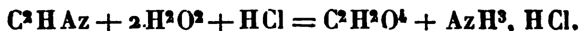
Répétons, en effet, cette expérience, et nous verrons que le liquide qui distille, traité convenablement par un sel de fer, peut donner du bleu de Prusse. Cependant le produit principal de cette distillation, d'après M. Lorin, est du formamide, qui n'avait pas été aperçu d'abord.

Quoi qu'il en soit, on peut, avec l'acide cyanhydrique et par une réaction inverse, obtenir l'acide formique :



$$C^2AzH + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + AzH^3;$$

il suffit de faire intervenir un corps capable de déterminer la réaction en se combinant avec l'ammoniaque. Traitons en effet l'acide cyanhydrique par l'acide chlorhydrique fumant : vous voyez bientôt le mélange entrer en ébullition, puis d'abondants cristaux se déposer. Ces cristaux sont du chlorhydrate d'ammoniaque, et la liqueur renferme de l'acide formique :



$$C^2HAz + 2H^2O^2 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3, HCl.$$

Tous ces faits ont été signalés par M. Pelouze.

Reportons-nous maintenant au point de vue qui nous occupe, et nous comprendrons aisément comment, dans certaines réactions, l'acide cyanhydrique peut être envisagé comme équivalent à l'acide formique, et par conséquent à l'oxyde de carbone. Telle est en effet la relation dont nous profiterons pour fixer l'oxyde de carbone sur les matières organiques. Nous envisagerons successivement sa combinaison avec les alcools, les aldéhydes et les acides.

Commençons par les alcools. Il s'agit de les unir à l'oxyde de carbone, c'est-à-dire de les transformer en acides contenant 4 équivalents d'oxygène :



$$C^4H^6O^2 + C^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

On y parvient au moyen de l'oxyde de carbone naissant, dérivé de l'acide cyanhydrique, c'est-à-dire au moyen des éthers cyanhydriques des alcools ; on y parvient, dis-je, parce que ces éthers sont identiques avec certains dérivés des sels ammoniacaux des acides que l'on se propose de former. Pour mieux comprendre l'ordre historique des

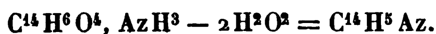
découvertes, parlons d'abord de ces derniers dérivés.

La décomposition du formiate d'ammoniaque en eau et en acide cyanhydrique sert de type à la décomposition des sels ammoniacaux dont l'acide renferme 4 équivalents d'oxygène. En général, étant donné le sel ammoniacal d'un tel acide, on peut, par des procédés convenables, lui enlever sous forme d'eau tout l'oxygène qu'il renferme, conformément à la relation suivante :



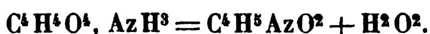
$$C^{2m}H^{2p}O^4, AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{2m}H^{2p-1}Az.$$

Ce corps déshydraté, $C^{2m}H^{2p-1}Az$, est ce que l'on appelle un *nitrile*. L'élimination d'eau qui lui donne naissance peut s'effectuer directement et par la seule action de la chaleur, ou indirectement et à l'aide de certains réactifs. Ainsi le benzoate d'ammoniaque, par la simple action de la chaleur, donne, entre autres produits, le benzonitrile, liquide oléagineux, découvert par Fehling, et qui diffère du benzoate d'ammoniaque par 4 équivalents d'eau :



$$C^{14}H^6O^4, AzH^3 - 2H^2O^2 = C^{14}H^5Az.$$

MM. Dumas, Malaguti et Leblanc en France, MM. Kolbe et Frankland en Allemagne, réussirent vers 1847, à généraliser cette réaction sur les sels ammoniacaux des acides homologues de l'acide formique. Dans cette circonstance, il a fallu recourir à de nouveaux artifices, la chaleur ne suffisant pas en général pour pousser la déshydratation jusqu'à sa limite extrême. Ainsi l'acétate d'ammoniaque, soumis à l'action de la chaleur, fond et se décompose vers 220 degrés en eau et en acétamide, c'est-à-dire en un corps oxygéné qui diffère du sel primitif par 2 équivalents d'eau seulement :



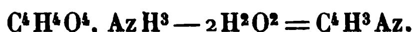
$$C^4H^4O^4, AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + H^2O^2.$$

Pour aller plus loin, il est nécessaire de faire intervenir des corps très-avides d'eau, tels que l'acide phosphorique anhydre. En traitant, par exemple, l'acétamide par l'acide phosphorique anhydre, on lui enlève en effet 2 équivalents d'eau et on le transforme en acétonitrile :



$$C^4H^5AzO^2 = H^2O^2 + C^4H^3Az.$$

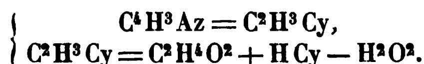
La réaction totale exercée sur l'acétate d'ammoniaque est en définitive la suivante :



$$C^4H^4O^4, AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^3Az.$$

Telle est la méthode générale pour préparer les nitriles.

Comparons maintenant cette réaction à la décomposition du formiate d'ammoniaque : nous voyons aussitôt que les deux nitriles acétique et formique diffèrent entre eux par C^2H^2, précisément de la même manière que les acides des sels générateurs. En d'autres termes, entre l'acide cyanhydrique (nitrile formique) et l'acétonitrile, la différence est représentée par C^2H^2. Cette remarque a conduit les savants cités plus haut à penser que l'acétonitrile pouvait être identique avec l'éther cyanhydrique de l'alcool méthylique. Du moins les formules sont les mêmes, car

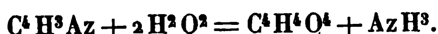


$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^3Az = C^2H^3Cy, \\ C^2H^3Cy = C^2H^4O^2 + HCy - H^2O^2. \end{array}\right.$$

Ils préparèrent alors directement les éthers cyanhydriques et comparèrent chacun d'eux avec le nitrile de l'acide de la série supérieure. Ils reconnurent ainsi que l'éther méthylcyanhydrique est réellement identique avec le nitrile acétique ; l'éther cyanhydrique de l'alcool ordinaire est également identique avec le nitrile propionique ; en un mot, l'éther cyanhydrique d'un alcool

quelconque est identique au nitrile de l'acide compris dans la série homologue immédiatement supérieure.

Cette identité conduit à un résultat capital, je veux dire à la transformation d'un alcool dans l'acide supérieur, par fixation d'oxyde de carbone. En effet, la réaction qui produit les nitriles peut être renversée : on peut fixer de l'eau sur un nitrile et reproduire l'acide primitif. Il suffit de faire bouillir le nitrile avec de la potasse : on obtient ainsi de l'ammoniaque et un sel de l'acide régénéré :


$$C^4H^3Az + 2H^2O^2 = C^4H^4O^4 + AzH^3.$$

L'application de cette réaction aux éthers cyanhydriques s'exécute avec le même succès et achève d'établir leur identité avec les nitriles, en même temps qu'elle réalise la combinaison effective de l'alcool avec les éléments de l'oxyde de carbone. Ainsi l'éther cyanhydrique :


$$C^6H^5Az + KO, HO + H^2O^2 = C^6H^5KO^4 + AzH^3,$$

c'est-à-dire

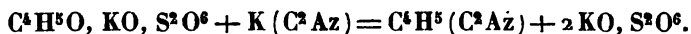

$$C^4H^6O^2 + C^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Il y a là, vous le voyez, une différence essentielle entre les éthers cyanhydriques et les autres éthers. Tandis que ces derniers, soumis à l'action des alcalis ou des acides, reproduisent l'acide et l'alcool générateurs ; les éthers cyanhydriques, au contraire, fournissent de l'ammoniaque et un acide de nouvelle formation, cet acide étant tel, que les éléments de l'oxyde de carbone se trouvent ajoutés à ceux de l'alcool primitif.

Ces faits donnent aux éthers cyanhydriques une grande importance ; aussi croyons-nous utile d'indiquer quels sont les procédés à l'aide desquels on peut les préparer ;

la chose a d'autant plus d'intérêt, que l'un de ces procédés s'applique non-seulement aux alcools, mais aussi à une multitude d'autres principes.

Un premier procédé a été indiqué par M. Pelouze, qui a découvert l'éther cyanhydrique. Il consiste à faire réagir le cyanure de potassium sur l'éthylsulfate de potasse. On distille le mélange au bain d'huile, et on obtient l'éther cherché :



$$C^4H^5O, KO, S^2O^6 + K(C^2Az) = C^4H^5(C^2Az) + 2KO, S^2O^6.$$

Ce procédé ne fournissant pas un produit très-pur, on lui préfère le suivant, dû à M. Williamson et dont l'application est beaucoup plus générale.

On prépare l'éther cyanhydrique par une double décomposition entre le cyanure de potassium et l'éther iodhydrique :



$$C^4H^5I + KC^2Az = KI + C^6H^5Az.$$

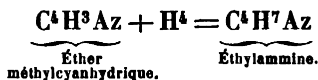
Cette double décomposition s'effectue très-simplement. On introduit dans un ballon une certaine quantité de cyanure de potassium, réduit en poudre fine, et une proportion d'éther iodhydrique, un peu inférieure à la quantité équivalente; on ajoute un dissolvant capable de dissoudre à la fois ces deux corps et les produits de leur réaction. Le dissolvant que l'on emploie est l'alcool à 90 degrés, de préférence à l'alcool absolu qui ne dissout pour ainsi dire pas les sels. On met le ballon en communication avec un réfrigérant disposé de manière à ramener dans l'appareil les vapeurs condensés; puis on maintient le ballon à une température voisine de 100 degrés, pendant dix heures environ. La réaction terminée, on incline en sens inverse le réfrigérant et on soumet le produit à la distillation. On précipite le produit par l'eau, additionnée de chlorure de sodium. L'éther cyan-

hydrique surnage : c'est un liquide volatil vers 97 degrés, doué d'une odeur alliacée. On le fait digérer sur du chlorure de calcium, puis on achève de le purifier par une seconde distillation.

Ce procédé est général pour la préparation de tous les éthers cyanhydriques. Dans le cas où ils ne sont pas volatils, on les isole à l'aide d'un dissolvant, tel que l'éther ordinaire, après avoir évaporé au bain-marie le contenu du ballon dans lequel on les a produits.

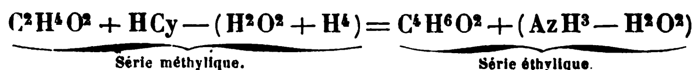
L'étude de ces éthers et de leurs dérivés exige encore quelques développements : nous allons signaler en effet certaines réactions très-remarquables de ces corps, et qui se rattachent encore au point de vue qui nous occupe ; puis nous exposerons les épreuves destinées à établir avec rigueur la constitution des acides que ces éthers peuvent engendrer.

Les réactions dont nous voulons parler permettent de transformer directement l'éther cyanhydrique d'un alcool dans le dérivé ammoniacal d'un alcool homologue et plus condensé. C'est un nouveau procédé qu'il convient d'ajouter à ceux que nous possédons déjà pour transformer un terme d'une série dans un terme de la série homologue immédiatement supérieur. Au lieu de passer de l'alcool à l'acide, comme précédemment, nous allons transformer l'éther cyanhydrique dans l'alcali correspondant, par une simple fixation d'hydrogène naissant :



$$\underbrace{C^4H^3Az}_{\text{Éther méthylcyanhydrique.}} + H^4 = \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylammine.}}$$

De là une relation directe entre l'alcool méthylique et l'alcool ordinaire, comme le prouve la formule suivante :



$$\underbrace{C^2H^4O^2 + HCy - (H^2O^2 + H^4)}_{\text{Série méthylique.}} = \underbrace{C^4H^6O^2 + (AzH^3 - H^2O^2)}_{\text{Série éthylique.}}$$

Cette réaction intéressante est due à M. Mendius. Elle s'effectue en soumettant l'éther cyanhydrique à l'action de l'amalgame de sodium, en présence de l'eau.

M. Debus a même reconnu qu'il suffisait de faire passer un courant d'hydrogène chargé de vapeurs d'acide cyanhydrique sur la mousse de platine, pour combiner les deux corps : on obtient ainsi de la méthylammine :



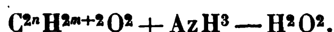
$$C^2HAz + 4H = C^2H^5Az.$$

Une dernière remarque vous montrera toute l'importance de la réaction précédente. Par cette méthode on conçoit que l'on puisse en général transformer un nitrile en alcali, c'est-à-dire transformer un dérivé ammoniacal de l'acide



$$C^{2n}H^{2m}O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2,$$

en un dérivé ammoniacal de l'alcool correspondant



$$C^{2n}H^{2m+2}O^2 + AzH^3 - H^2O^2.$$

Or, la réduction directe d'un acide et sa métamorphose immédiate en alcool est un problème qui n'a pas encore été résolu ; mais vous voyez ici comment nous parvenons à effectuer sur les dérivés d'un corps certaines réactions qui ne peuvent être immédiatement réalisées sur le corps lui-même.

Il s'agit maintenant d'examiner la constitution des acides formés au moyen des éthers cyanhydriques. Ces acides sont-ils unitaires ou secondaires? sont-ils identiques avec l'acide fourni par l'oxydation de l'alcool homologue supérieur, ou bien s'en distinguent-ils par leurs propriétés? Telles sont les questions qui vont être discutées. Mais pour procéder par ordre, il est nécessaire de dire tout d'abord que la constitution des acides dont il

Les deux alcools obtenus se sont encore trouvés identiques. Enfin, en oxydant ces alcools, M. Rossi a régénéré un seul et même acide caproïque, c'est-à-dire le générateur primitif de l'un d'entre eux. Il est donc rigoureusement démontré que les deux acides caproïques, formés l'un avec l'éther amylcyanhydrique, l'autre avec l'alcool caproylique, sont identiques. Dès lors on est fondé à admettre que la même identité s'étend à tous les acides de la série acétique formés suivant les deux modes de génération que je viens de rappeler.

Ces faits méritent d'être médités, car ils montrent que lorsque deux corps se réunissent pour former un troisième composé plus condensé, il arrive souvent que dans ce composé les propriétés des générateurs persistent jusqu'à un certain point. Aussi toutes les fois que deux corps de même formule ont été obtenus par des voies différentes et présentent quelque diversité dans leurs propriétés, même physiques, si cette diversité se maintient après que les deux corps ont traversé une combinaison, on est fondé à penser que les corps qui la présentent n'ont pas la même constitution chimique. En d'autres termes, ces corps, ou au moins l'un d'entre eux, doivent offrir quelque tendance à reproduire leurs générateurs, pourvu que l'on opère dans des conditions convenablement choisies. Il est donc indispensable de vérifier leur constitution, par ces épreuves rigoureuses dont nous avons si souvent recommandé l'application méthodique.

Les théories que nous venons d'exposer à l'égard des alcools ordinaires et de leur union avec les éléments de l'oxyde de carbone se reproduisent dans l'étude des alcools polyatomiques. En effet, nous venons de fixer un équivalent d'oxyde de carbone sur les alcools monoatomiques; or les mêmes réactions sont applicables aux al-

cools polyatomiques. Une remarque essentielle trouve ici sa place: comme un alcool polyatomique équivaut à plusieurs équivalents d'alcool monoatomique intimement unis (1), il en résulte que tout alcool polyatomique pourra reproduire une fois, deux fois, trois fois, etc., chacune des réactions des alcools monoatomiques, selon qu'il sera lui-même monoatomique, diatomique, triatomique, etc. A ce titre il pourra fixer 1, 2, 3, etc., équivalents d'oxyde de carbone, pour nous borner à la question qui nous occupe en ce moment.

Faisons l'application de ces idées générales à un alcool diatomique, au glycol, par exemple. Ce corps présente en double, en quelque sorte, toutes les réactions des alcools monoatomiques : il devra donc, dans les mêmes conditions, fixer 2 équivalents d'oxyde de carbone, si l'on veut épuiser sa faculté de combinaison; mais si l'action n'est pas poussée jusqu'à sa limite, il pourra s'unir seulement à 1 équivalent d'oxyde de carbone.

Les deux réactions s'effectuent précisément par l'intermédiaire des deux éthers cyanhydriques du glycol, conformément au mécanisme signalé précédemment.

Avec l'éther monocyanhydrique, on obtient l'acide lactique :



$$C^4H^6O^4 + C^2O^2 = C^6H^6O^6.$$

Avec l'éther dicyanhydrique, on obtient l'acide succinique :



$$C^4H^6O^2 + 2\,C^2O^2 = C^8H^6O^8.$$

Développons ces réactions. Les éthers cyanhydriques du glycol s'obtiennent facilement et par des réactions pareilles à celles qui nous ont procuré l'éther cyanhy-

(1) *Voir* ma *Chimie organique fondée sur la synthèse* et mes Leçons professées en 1862 devant la Société chimique de Paris, p. 200 et 214.

drique ordinaire. Il suffit, par exemple, de faire agir l'éther monochlorhydrique du glycol sur l'iodure de potassium pour obtenir l'éther monocyanhydrique correspondant :



$$C^4H^5ClO^2 + KCy = C^4H^5CyO^2 + KCl,$$

c'est-à-dire



$$C^4H^6O^4 + HCy - H^2O^2 = C^4H^5CyO^2.$$

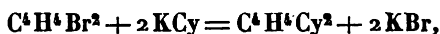
D'ailleurs



$$C^4H^5CyO^2 = C^6H^5AzO^2.$$

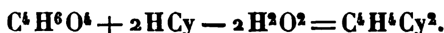
Traité par la potasse, cet éther cyanhydrique se comporte comme l'éther cyanhydrique ordinaire : il perd de l'ammoniaque et donne de l'acide lactique, identique à celui que l'on retire de la chair musculaire. Cette réaction intéressante est due à M. Wislicenus.

Soit maintenant l'éther dicyanhydrique du glycol; ce corps a été découvert par M. Maxwell Simpson; il se forme en vertu d'une réaction pareille au précédent, au moyen de l'éther dibromhydrique du glycol (bromure d'éthylène) :



$$C^4H^4Br^2 + 2KCy = C^4H^4Cy^2 + 2KBr,$$

c'est-à-dire



$$C^4H^6O^4 + 2HCy - 2H^2O^2 = C^4H^4Cy^2.$$

D'ailleurs



$$C^4H^4Cy^2 = C^8H^4Az^2.$$

Traité par la potasse, ce corps produit de l'ammoniaque et de l'acide succinique :



$$C^8H^4Az^2 + 4H^2O^2 = C^8H^6O^8 + 2AzH^3.$$

Avec un alcool triatomique on peut obtenir des composés du même ordre en fixant 1, 2, 3 équivalents d'oxyde de carbone, etc. Mais il est inutile de m'étendre davantage sur ce genre de réactions.

VINGT-NEUVIÈME LEÇON.

(10 Juin 1864.)

Addition de l'oxyde de carbone (suite).

SOMMAIRE. — Addition de l'oxyde de carbone aux aldéhydes. — Synthèse de l'acide lactiquė. — Les deux acides isomères.

Addition de l'oxyde de carbone aux acides. — Chlorure oxyacétique. — Cyanure. — Acide malonique.

Transformation de l'acide lactique en acide succinique.

MESSIEURS,

Nous avons, dans la dernière Leçon, montré comment on peut ajouter l'oxyde de carbone aux alcools des diverses catégories; nous allons appliquer aujourd'hui les mêmes méthodes aux aldéhydes et aux acides, ce qui comprendra l'ensemble des composés organiques auxquels on peut unir ainsi les éléments de l'oxyde de carbone.

Soient donc les aldéhydes; nous prendrons comme type l'aldéhyde ordinaire : c'est de tous le mieux étudié.

L'aldéhyde ordinaire a pour formule $C^4H^4O^2$; en lui ajoutant 1 équivalent d'oxyde de carbone, on devrait obtenir un corps de la formule $C^6H^4O^4$:



$$C^4H^4O^2 + C^2O^2 = C^6H^4O^4;$$

mais ici, en même temps qu'il se fixe de l'oxyde de carbone, il se fixe aussi de l'eau :

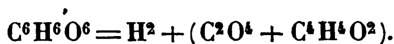


$$C^4H^4O^2 + C^2O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^6,$$

et on obtient un acide lactique, $C^6H^6O^6$, qui est le corps observé autrefois par Scheele dans la fermentation du lait.

Cette relation entre l'aldéhyde et l'acide lactique peut d'ailleurs être établie différemment, en se fondant sur les notions de l'analyse, au lieu de partir des idées de synthèse, c'est-à-dire en examinant certaines décompositions de l'acide lactique.

Lorsqu'on décompose, en effet, l'acide lactique par la pile, on obtient à un pôle 2 équivalents d'hydrogène, et à l'autre pôle le résidu $C^6H^4O^6$; mais ce système moléculaire n'étant pas stable, il se scinde et fournit à sa place, comme l'a reconnu M. Kolbe, un mélange d'acide carbonique et d'aldéhyde :



$$C^6H^6O^6 = H^2 + (C^2O^4 + C^4H^4O^2).$$

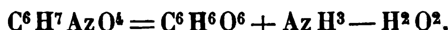
Une expérience analytique d'un autre ordre nous conduit au même résultat. Lorsqu'on décompose par la chaleur un lactate, le lactate de cuivre par exemple, on obtient de l'aldéhyde. Je mets sous vos yeux cette expérience. Pour manifester la formation de l'aldéhyde, nous profiterons de la formation de l'aldéhyde ammoniaque, composé cristallisé, $C^4H^4O^2, AzH^3$, très-peu soluble dans l'éther. En résumé, les produits de la décomposition du lactate de cuivre traversent d'abord un flacon vide, dans lequel se condensent de l'eau et quelques produits empyreumatiques, puis un tube contenant du chlorure de calcium, destiné à dessécher les vapeurs, enfin un vase contenant de l'éther anhydre saturé d'ammoniaque. Dès que le courant gazeux s'établit, un précipité blanc et cristallin se forme dans l'éther, manifestant ainsi la présence de l'aldéhyde. Cette expérience se fait avec une telle régularité, qu'elle a même été proposée comme mode de préparation de l'aldéhyde. Ainsi des relations très-simples, fondées sur des expériences analytiques, existent entre l'aldéhyde et l'acide lactique.

C'est en s'appuyant sur ces relations que M. Strecker a pu réaliser la synthèse de l'acide lactique. Il a ajouté à l'aldéhyde les éléments de l'acide formique, à l'aide de la réaction générale que nous avons indiquée, c'est-à-dire en fixant d'abord sur cet aldéhyde l'acide cyanhydrique et en enlevant ensuite l'azote. On parvient au premier résultat en introduisant dans un ballon un mélange d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique, auquel on ajoute une certaine quantité d'acide chlorhydrique concentré; une réaction se produit peu à peu, et on obtient un composé cristallisé, désigné à l'origine sous le nom d'*alanine*, mais que je préfère nommer *lactammine :*



$$C^4H^4O^2 + C^2HAz + H^2O^2 = C^6H^7AzO^4.$$

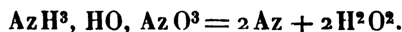
En effet, ce composé n'est autre chose qu'un amide alcalin de l'acide lactique :



$$C^6H^7AzO^4 = C^6H^6O^6 + AzH^3 - H^2O^2.$$

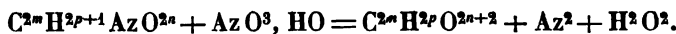
D'après cette remarque, il suffira d'enlever à un tel corps de l'ammoniaque et de fixer de l'eau sur le résidu, pour obtenir l'acide lactique. Cependant on ne réussit pas facilement à enlever ainsi l'ammoniaque, le composé en question n'étant pas dérivé directement du sel ammoniacal lui-même, mais représentant une combinaison plus intime. M. Strecker y est parvenu à l'aide d'une réaction dont le principe est dû à M. Piria, et qui consiste à détruire au sein du composé l'ammoniaque que l'on ne peut éliminer directement. Cette décomposition s'effectue à l'aide de l'acide nitreux et en vertu de la réaction suivante.

Vous savez que l'acide nitreux forme avec l'ammoniaque de l'azotite d'ammoniaque, AzH^3, HO, AzO^3, sel décomposable par la chaleur en azote et en eau :



$$AzH^3, HO, AzO^3 = 2Az + 2H^2O^2.$$

La même décomposition s'applique à l'ammoniaque combinée; elle fournit le moyen de transformer en composés oxygénés un grand nombre de composés organiques azotés :



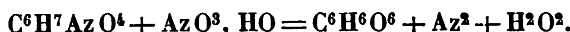
$$C^{2m}H^{2p+1}AzO^{2n} + AzO^3, HO = C^{2m}H^{2p}O^{2n+2} + Az^2 + H^2O^2.$$

Cette réaction est équivalente, au point de vue du corps oxygéné, avec l'équation suivante :



$$C^{2m}H^{2p+1}AzO^{2n} - AzH^3 + H^2O^2 = C^{2m}H^{2p}O^{2n+2}.$$

En l'appliquant au cas actuel, c'est-à-dire à la lactammine, M. Strecker a obtenu l'acide lactique :



$$C^6H^7AzO^4 + AzO^3, HO = C^6H^6O^6 + Az^2 + H^2O^2.$$

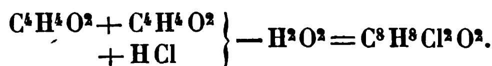
En résumé, par le concours de ces deux réactions il est facile de former l'acide lactique, en fixant l'oxyde de carbone sur l'aldéhyde.

M. Wislicenus est arrivé au même résultat à l'aide de mécanismes un peu différents, mais plus analogues encore à ceux que nous avons exposés jusqu'ici. En faisant passer dans l'aldéhyde un courant de gaz acide chlorhydrique sec, on obtient un composé très-simple, un aldéhyde chlorhydrique :



$$C^4H^4O^2 + HCl - HO = C^4H^4ClO,$$

ou plus exactement $C^8H^8Cl^2O^2$, car le carbone est deux fois aussi condensé dans ce composé que dans l'aldéhyde :



$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 + C^4H^4O^2 \\ + HCl \end{matrix}\right\} - H^2O^2 = C^8H^8Cl^2O^2.$$

Cet aldéhyde chlorhydrique, traité par le cyanure de potassium, en présence de l'alcool, produit un com-

posé cyanhydrique correspondant, C^4H^4CyO, ou plutôt $C^8H^8Cy^2O^2$:



$$C^8H^8Cy^2O^2 = C^{12}H^8Az^2O^2.$$

Enfin l'aldéhyde cyanhydrique, bouilli avec une solution de potasse caustique, perd de l'ammoniaque et donne l'acide lactique :



$$C^{12}H^8Az^2O^2 + 5H^2O^2 = 2C^6H^6O^6 + 2AzH^3.$$

On peut atteindre le même résultat plus simplement encore, en maintenant à 100 degrés dans un vase scellé le mélange des trois réactifs : aldéhyde, acide chlorhydrique et cyanure de potassium. Au bout d'un certain temps, la liqueur renferme une quantité notable d'acide lactique; mais le rendement est plus faible que par les procédés ci-dessus.

L'acide lactique ainsi obtenu au moyen de l'aldéhyde et de l'oxyde de carbone naissant réclame un nouvel examen. Il s'agit de déterminer quelle est sa constitution.

On connaît en effet depuis longtemps deux acides lactiques : l'un, découvert par Scheele, s'obtient par la fermentation du lait; l'autre a été retiré par Berzélius et par Liebig de la chair musculaire. Ces deux corps ont été longtemps confondus; mais depuis on a reconnu entre eux certaines différences. Ainsi, leurs sels de chaux, de zinc, etc., affectent des formes cristallines différentes; ils jouissent de solubilités inégales, s'unissent à des quantités d'eau de cristallisation différentes, etc.; en un mot, ces acides et leurs sels sont isomères et non identiques. Or, l'expérience prouve que l'acide obtenu au moyen de l'aldéhyde est identique avec l'acide de la fermentation du lait et du sucre; tandis que l'acide obtenu en décomposant le glycol

monocyanhydrique par un alcali est identique avec l'acide de la chair musculaire. Il me paraît probable que ces acides, étant étudiés avec plus de soin, fourniraient dans certains cas des produits de décomposition différents. Ces cas pourraient même être prévus, en raison de la diversité des procédés synthétiques qui fournissent aujourd'hui ces deux acides : car l'un d'eux doit régénérer de préférence l'aldéhyde et ses dérivés, et l'autre le glycol ou son éther (oxyde d'éthylène), pourvu qu'on évite la transformation réciproque de ces deux ordres de composés les uns des autres.

Le mode d'expérimentation que nous venons de décrire à l'occasion de l'aldéhyde ordinaire, comme propre à en effectuer la combinaison avec l'oxyde de carbone, a été appliqué à d'autres aldéhydes et il a donné des résultats analogues; la méthode précédente représente donc une méthode générale.

Passons maintenant à l'addition de l'oxyde de carbone avec les acides, et citons quelques exemples, susceptibles de servir de types à ce genre d'addition. Elle a été particulièrement étudiée sur les acides qui renferment 6 équivalents d'oxygène, bien qu'elle soit évidemment applicable aux autres acides.

Soit l'acide lactique, $C^6H^6O^6$; ajoutons à ce corps les éléments de l'oxyde de carbone, nous obtiendrons l'acide succinique :



$$C^6H^6O^6 + C^2O^2 = C^8H^6O^8.$$

De même l'acide oxyacétique (glycollique) $C^4H^4O^6$; ajoutons à ce corps l'oxyde de carbone, et nous aurons l'acide malonique :



$$C^4H^4O^6 + C^2O^2 = C^6H^4O^8.$$

Les deux cas que nous venons de citer sont les seuls

qui aient été réalisés complétement jusqu'ici, mais ils représentent une méthode générale. Entrons dans quelques détails sur la synthèse de l'acide malonique.

Il s'agit de déterminer d'abord la formation d'un dérivé cyanhydrique de l'acide oxyacétique :



$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^4O^6 + HCy - H^2O^2 = C^4H^3CyO^4, \\ \qquad C^4H^3CyO^4 = C^6H^3AzO^4. \end{array}\right.$$

Ce dérivé cyanhydrique de l'acide oxyacétique (cyanure oxyacétique) peut d'ailleurs être considéré comme de l'acide acétique, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de cyanogène. On l'obtient par double décomposition, au moyen d'un chlorure oxyacétique :



$$C^4H^4O^6 + HCl - H^2O^2 = C^4H^3ClO^4;$$

c'est l'acide acétique monochloré qui représente le dérivé chlorhydrique de l'acide oxyacétique que nous allons employer (1). En effet, l'acide acétique chloré, traité par la potasse, donne du chlorure de potassium et de l'oxyacétate de potasse :



$$C^4H^3ClO^4 + 2KO = KCl + C^4H^3KO^6,$$

La préparation de l'acide acétique chloré est des plus simples. Il suffit de faire passer un courant de chlore dans de l'acide acétique étendu de la moitié de son volume d'eau, chauffé à l'ébullition et exposé à l'influence des rayons solaires. Au bout de quelque temps, on soumet le liquide à des distillations fractionnées et on isole le produit qui bout à 187 degrés. C'est l'acide acétique monochloré.

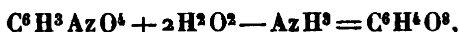
(1) Sans préjudice de l'existence possible d'un chlorure oxyacétique isomère, formé par la réaction directe du perchlorure de phosphore sur l'acide oxyacétique.

On transforme ce chlorure oxyacétique en cyanure oxyacétique, en introduisant le premier corps dans un matras avec un poids équivalent de cyanure de potassium ; on ajoute de l'alcool destiné à dissoudre et à mettre en contact les deux réactifs. On chauffe le mélange au bain-marie pendant quelques heures. Lorsque la réaction est terminée, le ballon renferme du cyanure oxyacétique :



$$C^4H^3CyO^4 = C^6H^3AzO^4.$$

Ce corps, soumis à une ébullition prolongée en présence de la potasse, produit l'acide malonique :

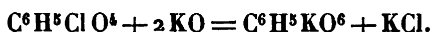


$$C^6H^3AzO^4 + 2H^2O^2 - AzH^3 = C^6H^4O^8,$$

ou plus exactement le malonate de potasse $C^6H^2K^2O^8$. Il suffit d'ajouter un acide minéral et d'agiter le tout avec une grande quantité d'éther pour séparer l'acide malonique ; on obtient cet acide cristallisé par l'évaporation de l'éther.

Cette réaction remarquable a été découverte tout récemment par M. Kolbe et par M. Müller, chacun de son côté.

Ce que nous venons d'exécuter avec l'acide oxyacétique a été fait également avec l'acide lactique (oxypropionique). En effet, l'acide propionique chloré, $C^6H^5ClO^4$, représente un chlorure lactique ; traité par un alcali, il donne de l'acide lactique et un chlorure métallique :



$$C^6H^5ClO^4 + 2KO = C^6H^5KO^6 + KCl.$$

Or, ce chlorure lactique peut être changé dans un cyanure correspondant, lequel cyanure traité par la potasse engendre à son tour l'acide succinique : la suite de ces réactions est identique à celle qui vient d'être exposée.

La métamorphose directe de l'acide lactique en acide succinique est d'autant plus intéressante qu'elle semble

liée avec certains effets de fermentation. En effet, pendant la fermentation alcoolique des sucres on obtient une petite quantité d'acide succinique; tandis que les mêmes sucres, dans d'autres conditions, produisent l'acide lactique. Le lien vraisemblable qui existe entre cette double production devient plus manifeste quand on rattache les deux acides l'un à l'autre par les relations synthétiques qui viennent d'être signalées.

Tels sont les principaux faits connus relatifs à l'addition de l'oxyde de carbone avec les principes organiques.

TRENTIÈME LEÇON.

(14 Juin 1864.)

Addition de l'acide carbonique.

SOMMAIRE. — Addition de l'acide carbonique : — à un carbure, — à un alcool, — à un acide.

Équivalence entre les additions d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

Procédés pour fixer l'acide carbonique.

Fixation d'acide carbonique naissant sur un principe organique libre. — Sources. — Gaz chloroxycarbonique. — Synthèses de l'acide benzoïque et de l'acide lactique.

Fixation d'acide carbonique libre sur un principe organique naissant. — Synthèses de l'acide acétique et de l'acide salicylique.

MESSIEURS,

Nous allons étudier dans cette Leçon les méthodes générales destinées à l'addition de l'acide carbonique.

Cette étude est moins avancée que celle de l'addition de l'oxyde de carbone, parce que l'on n'a pu trouver encore un corps capable de jouer par rapport à l'acide carbonique le même rôle que l'acide cyanhydrique joue par rapport à l'oxyde de carbone. Cependant on a obtenu dans cette voie des résultats très-remarquables.

On peut ajouter, en effet, les éléments de l'acide carbonique à un carbure d'hydrogène, à un alcool, et sans doute aussi à un aldéhyde et à un acide. Voici quelques exemples de ces diverses additions.

Soit d'abord un carbure d'hydrogène : on peut unir ce corps aux éléments de l'acide carbonique suivant plusieurs proportions. On peut, en effet :

1° Combiner 1 équivalent d'acide carbonique et 1 équivalent d'un carbure, tel que le formène :



$$C^2O^4 + C^2H^4 = C^4H^4O^4;$$

on obtient alors l'acide acétique.

2° On peut combiner 1 équivalent d'acide carbonique et 2 équivalents d'un carbure, de formène par exemple :



$$C^2O^4 + 2C^2H^4 = C^6H^6O^2 + H^2O^2;$$

on obtient ainsi l'acétone.

3° On peut enfin combiner 2 équivalents d'acide carbonique et 1 équivalent d'un carbure, tel que le formène :



$$2C^2O^4 + C^2H^4 = C^6H^4O^8;$$

l'acide malonique se produit dans cette circonstance.

Nous avons cité le formène dans ces trois exemples; mais nous aurions pu également combiner l'acide carbonique avec d'autres carbures, tels que la benzine, ce qui fournit l'acide benzoïque :



$$C^2O^4 + C^{12}H^6 = C^{14}H^6O^4;$$

tels que l'éthylène, ce qui fournit l'acide lactique :



$$C^2O^4 + C^4H^4 + H^2O^2 = C^6H^6O^6.$$

Cependant le dernier phénomène, c'est-à-dire la combinaison de l'éthylène, étant accompagné par la fixation simultanée des éléments de l'eau, peut être également envisagé comme une addition de l'acide carbonique avec un alcool,



$$C^4H^6O^2 + C^2O^4 = C^6H^6O^6,$$

puisque les alcools ne sont autre chose que des carbures unis aux éléments de l'eau :



$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Nous mentionnerons encore comme particulièrement directe la fixation de l'acide carbonique sur le phénol, $C^{12}H^6O^2$, corps analogue aux alcools :



$$C^{12}H^6O^2 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^6.$$

Le produit de cette réaction est l'acide salicylique.

Il est très-probable que les résultats que nous venons de signaler pour les carbures et les alcools sont applicables aux aldéhydes et aux acides, c'est-à-dire que l'on peut unir ces corps avec les éléments de l'acide carbonique. Les réactions directes de ce genre sont encore peu connues; mais il est permis d'envisager dès à présent sous ce point de vue quelques-uns des résultats exposés dans la dernière leçon.

En effet, si l'on fixait l'acide carbonique sur l'acide acétique, on obtiendrait l'acide malonique :



$$C^4H^4O^4 + C^2O^4 = C^6H^4O^8.$$

Avec l'acide propionique et l'acide carbonique, on obtiendrait l'acide succinique :



$$C^6H^6O^4 + C^2O^4 = C^8H^6O^8.$$

Ces réactions, à la vérité, n'ont pas été effectuées d'un seul coup et avec l'acide carbonique libre ou naissant; mais on peut admettre qu'on les réalise en passant par deux phases successives, c'est-à-dire en regardant l'acide carbonique comme formé d'oxyde de carbone et d'oxygène :



$$C^2O^4 = C^2O^2 + O^2.$$

En effet, en fixant d'abord l'oxygène sur l'acide acétique :



$$C^4H^4O^4 + O^2 = C^4H^4O^6,$$

on obtient l'acide oxyacétique; puis en combinant l'oxyde de carbone avec cet acide :



$$C^4H^4O^6 + C^2O^2 = C^6H^4O^8,$$

on engendre l'acide malonique.

On peut donc envisager la formation de ce dernier corps, soit comme une fixation d'oxyde de carbone, soit

comme une fixation d'acide carbonique, à la condition de composer successivement l'acide carbonique dans la molécule même, au moyen de l'oxygène, puis de l'oxyde de carbone.

C'est ainsi qu'en examinant un seul et même fait sous différents aspects, on est conduit à des théories distinctes, mais qu'il est utile d'apercevoir en même temps, soit afin d'en déduire des faits nouveaux, soit afin de concevoir le caractère purement relatif des théories, et de parvenir à une critique plus étendue des idées générales de la science.

En général, tout corps susceptible d'être obtenu au moyen de l'oxyde de carbone peut l'être également au moyen de l'acide carbonique, et réciproquement. Il ne s'agit que de choisir deux générateurs correspondants, dont la différence soit inverse de celle qui existe entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, c'est-à-dire représentée par 2 équivalents d'oxygène.

Ainsi l'acide acétique peut être obtenu, soit avec l'oxyde de carbone et l'alcool méthylique :



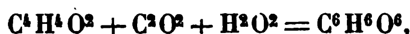
$$C^4H^4O^4 = C^2H^4O^2 + C^2O^2,$$

soit avec l'acide carbonique et le formène (alcool méthylique désoxydé) :



$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4.$$

De même, l'acide lactique pourra être obtenu, soit avec l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de carbone :



$$C^4H^4O^2 + C^2O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^6,$$

soit avec l'éthylène et l'acide carbonique :



$$C^4H^4 + C^2O^4 + H^2O^2 = C^6H^6O^6.$$

L'équivalence entre les réactions devient plus frappante

encore si l'on remarque que les deux composés organiques inégalement oxydés et qui jouent le rôle de générateurs, peuvent être préparés l'un au moyen de l'autre. Ainsi l'alcool méthylique peut être obtenu au moyen du formène, et réciproquement, etc. C'est en nous appuyant sur une relation de ce genre que nous avons pu dériver à volonté un même corps, l'acide malonique, soit de l'oxyde de carbone uni à l'acide oxyacétique, ce qui répond à la réaction effective :



$$C^4H^4O^6 + C^2O^2 = C^6H^4O^8,$$

soit de l'acide carbonique uni à l'acide acétique :



$$C^4H^4O^4 + C^2O^4 = C^6H^4O^8,$$

ce qui ne représente jusqu'à présent qu'une relation symbolique.

C'est ici le lieu de faire une distinction d'une grande importance, relativement à la constitution des corps ainsi obtenus. Tantôt les composés préparés par les deux voies que nous venons d'indiquer sont tout à fait identiques ; c'est ce qui arrive d'ordinaire lorsqu'ils sont unitaires. Dans ce cas, la connaissance des corps générateurs n'indique évidemment rien touchant la constitution des nouveaux composés. Tel est en effet le cas de l'acide acétique préparé, soit au moyen du formène et de l'acide carbonique, soit au moyen de l'alcool méthylique et de l'oxyde de carbone. Tantôt, au contraire, les deux corps ne sont pas identiques, mais isomères. Les acides confondus sous le nom de *lactiques* offrent un phénomène de cet ordre : l'acide lactique dérivé de l'éthylène et de l'acide carbonique n'est pas identique avec l'acide qui dérive de l'aldéhyde et de l'oxyde de carbone.

On est autorisé à penser que dans les cas de cette espèce

la fusion du carbone, qui tire son origine, soit de l'acide carbonique, soit de l'oxyde de carbone, avec le carbone du corps complémentaire, n'est pas encore complète, et que telle est la cause des différences que l'on constate dans les réactions des corps, c'est-à-dire dans leur constitution. En un mot, l'un des composés, sinon tous les deux, serait un corps secondaire.

Nous allons maintenant étudier les procédés à l'aide desquels on peut effectuer la fixation de l'acide carbonique sur les composés organiques. Ces procédés sont au nombre de trois : faire agir l'acide carbonique naissant sur le composé organique libre; faire agir l'acide carbonique libre sur le composé organique naissant; faire agir l'un sur l'autre les deux corps naissants.

Citons d'abord trois exemples dans chacun desquels se trouve appliqué l'un de ces procédés.

1° En combinant à la benzine l'acide carbonique naissant, on obtient l'acide benzoïque :



$$C^{12}H^6O^2 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^4.$$

L'acide carbonique naissant est ici tiré du chlorure oxycarbonique, $C^2O^2Cl^2$.

2° En combinant l'acide carbonique libre au formène naissant, on obtient l'acide acétique :

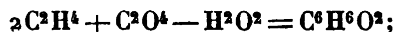


$$C^2H^4 + C^2O^4 = C^4H^4O^4.$$

Le formène naissant est ici tiré du formène potassé, C^2H^3K.

3° Un exemple de combinaison entre deux corps naissants se rencontre dans la formation des acétones.

L'acétone ordinaire, en effet, peut être regardé comme formé par l'union de l'acide carbonique et du formène :



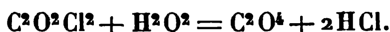
$$2C^2H^4 + C^2O^4 - H^2O^2 = C^6H^6O^2;$$

or l'acétone se produit dans la distillation des acétates, condition où le formène et l'acide carbonique tendent à prendre naissance simultanément.

Tels sont les trois procédés de fixation d'acide carbonique que nous avons à examiner.

Le premier consiste à fixer l'acide naissant. Cherchons d'abord quelles sont les sources au moyen desquelles nous pourrons nous procurer l'acide carbonique naissant. Pour mieux marquer la généralité du principe, nous indiquerons un certain nombre de sources d'acide carbonique naissant, bien que la plupart d'entre elles soient jusqu'ici restées sans application dans les expériences synthétiques :

1° Le gaz chloroxycarbonique, $C^2O^2Cl^2$, se présente comme une source d'acide carbonique; en effet, ce corps se décompose sous l'influence de l'eau ou des alcalis en acide carbonique et en acide chlorhydrique :



$$C^2O^2Cl^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + 2HCl.$$

2° Le perchlorure de carbone est dans le même cas, quoiqu'il n'éprouve une telle décomposition qu'avec plus de difficulté, par exemple sous l'influence de l'hydrate de potasse à une haute température, ou de la potasse dissoute dans l'alcool à la température de 100 degrés, dans tous les cas avec le concours du temps :



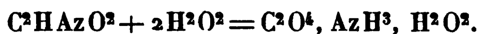
$$C^2Cl^4 + 2H^2O^2 = C^2O^4 + 4HCl.$$

3° Le sulfure de carbone, C^2S^4, peut également, sous l'influence des alcalis, échanger son soufre contre de l'oxygène. Il faut dire cependant que les composés sulfurés sont ceux qui se prêtent le moins facilement aux décompositions de ce genre.

4° Les composés azotés dérivés de l'acide carbonique

ont été peu utilisés jusqu'ici comme sources de ce même corps. Cependant deux d'entre eux surtout sont très-facilement décomposés en présence de l'eau : ce sont l'acide cyanique, C^2HAzO^2, et le chlorure de cyanogène, C^2AzCl.

Le premier, traité par l'eau, donne aussitôt de l'acide carbonique; ce qui est facile à concevoir si on remarque que l'acide cyanique n'est autre chose qu'un amide du bicarbonate d'ammoniaque :



$$C^2HAzO^2 + 2H^2O^2 = C^2O^4, AzH^3, H^2O^2.$$

Le chlorure de cyanogène représente le chlorure correspondant à l'acide cyanique :



$$C^2HAzO^2 + HCl - H^2O^2 = C^2AzCl.$$

Il se décompose en effet au contact de l'eau en acide chlorhydrique, ammoniaque et acide carbonique, suivant une réaction qui a servi à Gay-Lussac pour en établir la composition :



$$C^2AzCl + 2H^2O^2 = C^2O^4 + AzH^3 + HCl.$$

Nous pourrions indiquer encore d'autres substances capables de servir de sources d'acide carbonique; mais nous nous en tiendrons aux précédentes, qui suffisent amplement pour montrer la fécondité de notre principe.

Voyons maintenant comment nous ferons réagir l'acide carbonique naissant sur les substances organiques. Nous prendrons comme exemple la benzine, et nous exposerons une belle expérience, la synthèse de l'acide benzoïque, réalisée dans ces derniers temps par M. Harnitz-Harnitzky :

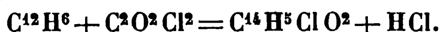


$$C^{12}H^6 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^4.$$

Cette relation entre la benzine et l'acide benzoïque était

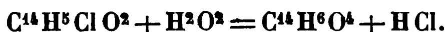
indiquée, comme toujours, par des phénomènes d'un ordre opposé, c'est-à-dire par des phénomènes d'analyse, découverts par Mitscherlich. Ce savant a observé, en effet, en 1834, la décomposition de l'acide benzoïque par la chaleur, avec production de benzine et d'acide carbonique; il a obtenu des résultats analogues sur divers acides renfermant 4 équivalents d'oxygène. Enfin il a signalé la généralité de ce mode de décomposition, et il l'a formulé en disant que tous ces acides ne sont autre chose que des carbonates de carbures d'hydrogène. Mais les esprits n'étaient pas tournés à cette époque vers les idées de synthèse; ce n'est que dans ces dernières années que l'on a cherché à tirer de l'étude de ces phénomènes de décomposition les conditions d'exécution des phénomènes réciproques de combinaison. En effet, en renversant la réaction précédente, M. Harnitz-Harnitzky a opéré la synthèse qui nous occupe.

Il a fait d'abord agir le gaz chloroxycarbonique sur la benzine, et il a obtenu le chlorure benzoïque :



$$C^{12}H^6 + C^2O^2Cl^2 = C^{14}H^5ClO^2 + HCl.$$

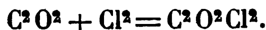
Puis le chlorure benzoïque, traité par l'eau, a donné l'acide benzoïque :



$$C^{14}H^5ClO^2 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + HCl.$$

Cette réaction paraît fort générale. Voici le détail de son exécution.

Le gaz chloroxycarbonique est préparé par la combinaison à volumes égaux du chlore et de l'oxyde de carbone, sous l'influence de la lumière solaire :



$$C^2O^2 + Cl^2 = C^2O^2Cl^2.$$

L'appareil destiné à le produire se compose d'un grand

ballon à trois tubulures. Des tubes amènent par les deux tubulures opposées un courant régulier de chacun des deux gaz; le ballon est exposé au soleil; le produit de la combinaison, une fois réalisé, s'échappe par la troisième tubulure, mélangé avec le restant des deux gaz non combinés; il passe ensuite dans un second ballon à long col et tubulé. Dans ce second ballon, les gaz séjournent encore un certain temps, et la combinaison se complète.

Les deux gaz, chlore et oxyde de carbone, doivent être desséchés à l'avance, mais incomplétement, sans quoi leur union ne se produirait pas. Ils doivent arriver avec une lenteur suffisante pour que le gaz contenu dans le second ballon soit entièrement décoloré, le chlore libre pouvant former avec les carbures d'hydrogène des composés particuliers, dont la séparation serait fort difficile.

Le gaz chloroxycarbonique, une fois formé, est dirigé dans une cornue légèrement chauffée, et où l'on fait arriver en même temps de la vapeur de benzine, fournie par un petit ballon latéral. La réaction s'opère ainsi facilement. Les deux vapeurs se combinent. M. Harnitzky a obtenu par cette voie des quantités assez considérables de chlorure benzoïque.

On sépare ce corps de la benzine en excès par distillation : chose facile, puisque le chlorure bout à 187 degrés, et la benzine à 80°,5. Il ne reste plus qu'à décomposer le chlorure benzoïque par l'eau pour obtenir l'acide benzoïque cristallisé.

Le gaz chloroxycarbonique a été appliqué également à la synthèse de l'acide lactique au moyen de l'éthylène, par M. Lippman.

En mettant les deux gaz en présence, on observe la

formation d'un chlorure correspondant à l'acide lactique :



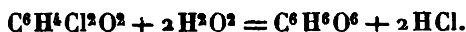
$$C^4H^4 + C^2O^2Cl^2 = C^6H^4Cl^2O^2.$$

Ce chlorure lactique, décomposé par l'eau ou plutôt par les alcalis, par la potasse, par exemple, produit du lactate de potasse et du chlorure de potassium :



$$C^6H^4Cl^2O^2 + 3(KO, HO) = C^6H^5KO^6 + 2KCl + H^2O^2,$$

c'est-à-dire



$$C^6H^4Cl^2O^2 + 2H^2O^2 = C^6H^6O^6 + 2HCl.$$

La réaction finale équivaut à la suivante :



$$C^4H^4 + C^2O^4 + H^2O^2 = C^6H^6O^6.$$

L'acide lactique ainsi obtenu paraît le même que celui qui dérive du glycol, et par conséquent identique avec l'acide lactique de la chair musculaire.

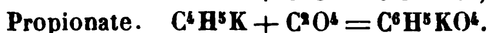
Il est probable que ce mode de fixation de l'acide carbonique, convenablement modifié, pourrait être appliqué également aux alcools, aux acides, aux aldéhydes, etc.

La seconde méthode consiste à combiner l'acide carbonique libre et le principe organique naissant : soient par exemple les carbures naissants.

Les sources de carbures naissants les plus commodes à mettre en œuvre sont les radicaux métalliques composés, c'est-à-dire le zinc-méthyle, C^2H^3Zn, le potassium-méthyle, C^2H^3K, le mercure-méthyle, C^2H^3Hg, le zinc-éthyle, C^4H^5Zn, etc. Comme il s'agit ici de décomposer l'acide carbonique libre, nous choisirons des radicaux dont le métal soit particulièrement avide d'oxygène, autrement dit les radicaux qui ont pour base le potassium, le sodium, et en général les métaux alcalins. C'est ainsi qu'a procédé M. Wanklyn : il a reconnu en effet que le

potassium-éthyle, le potassium-méthyle, etc., se combinent directement avec l'acide carbonique, et il a réalisé la synthèse des acides à 4 équivalents d'oxygène :


Acétate.... $C^2H^3K + C^2O^4 = C^4H^3KO^4$,


Propionate. $C^4H^5K + C^2O^4 = C^6H^5KO^4$.

Pour exécuter ces expériences, on doit préparer d'abord le radical potassé. Ce composé est assez difficile à obtenir, attendu qu'il ne se produit pas dans la réaction directe du potassium sur l'éther iodhydrique. Mais on a réussi à le former en traitant le radical zincique par le potassium, précisément comme on aurait pu faire pour transformer le chlorure de zinc en chlorure de potassium :


$$C^2H^3Zn + K = C^2H^3K + Zn.$$

L'opération doit être conduite avec soin et dans une atmosphère d'hydrogène, le produit étant très-altérable par l'oxygène et par l'humidité, et ne pouvant d'ailleurs être distillé. Dès que le potassium-éthyle est obtenu (1), on fait arriver dans le vase où il été préparé un courant d'acide carbonique sec : la combinaison s'opère aussitôt, avec dégagement de chaleur et formation d'acétate de potasse.

M. Kolbe a appliqué une méthode analogue, mais plus facile à exécuter, à la transformation du phénol, $C^{12}H^6O^2$, en acide salicylique, $C^{14}H^6O^6$, toujours par fixation d'acide carbonique :


$$C^{12}H^6O^2 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^6.$$

Il faut ici certaines précautions : en effet l'acide car-

(1) Le produit que l'on obtient en réalité est une combinaison de potassium-éthyle et de zinc-éthyle.

bonique libre et le phénol libre ne donnent lieu à aucune réaction. On n'en obtient guère davantage entre l'acide carbonique libre et le phénate de potasse tout formé; cependant dans cette circonstance il y a déjà un commencement de combinaison. Mais la combinaison a lieu d'une manière bien décidée, dès que l'on fait agir l'acide carbonique libre sur le phénate de potasse naissant.

Voici comment on procède : on introduit du phénol dans un ballon, on y fait passer un courant d'acide carbonique sec, on chauffe légèrement le tout et on projette peu à peu dans le ballon des fragments de potassium (ou de sodium); le métal se dissout rapidement avec dégagement de chaleur, et dans le même moment l'acide carbonique se trouve absorbé. Lorsque l'expérience est terminée, le ballon renferme du salicylate de potasse, mélangé avec un excès de phénate de potasse et même de phénol. Pour séparer l'acide salicylique, il suffit de dissoudre ce mélange dans l'eau, et d'y ajouter de l'acide chlorhydrique étendu : le phénol non combiné se sépare en couche huileuse, en entraînant l'acide salicylique. On agite cette couche avec une solution aqueuse concentrée de carbonate d'ammoniaque, ce qui forme du salicylate d'ammoniaque, qui demeure dissous dans la partie aqueuse. Enfin on fait bouillir celle-ci, on la filtre et on y ajoute de l'acide chlorhydrique : l'acide salicylique ne tarde pas à cristalliser en belles aiguilles.

La même fixation d'acide carbonique peut être exécutée à l'aide d'un procédé identique sur différents corps analogues au phénol, tels que le crésylol, $C^{14}H^{8}O^{2}$, le thymol, $C^{20}H^{14}O^{2}$, et d'autres encore. *A priori* on serait porté à appliquer cette méthode aux alcools; mais quelles que soient les analogies apparentes qui existent entre les

phénols et les alcools, la réaction ne donne, dans cette circonstance, aucun résultat.

Quoi qu'il en soit, il résulte de ce qui précède que les acides organiques peuvent être formés en général par la combinaison de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique avec les carbures d'hydrogène, les alcools, les aldéhydes, les acides. Résumons en peu de mots le principe de ces synthèses intéressantes :

1° Les acides à 4 équivalents d'oxygène, tels que l'acide acétique, l'acide benzoïque, etc., s'obtiennent en unissant, soit l'oxyde de carbone aux alcools, soit l'acide carbonique aux carbures d'hydrogène.

2° Les acides à 6 équivalents d'oxygène, tels que l'acide lactique, l'acide oxyacétique, l'acide salicylique, etc., se préparent par l'union de l'oxyde de carbone et des éléments de l'eau avec les aldéhydes ou les alcools diatomiques; ils s'obtiennent encore par l'union de l'acide carbonique et des éléments de l'eau avec les carbures d'hydrogène.

3° Les acides à 8 équivalents d'oxygène peuvent être formés en faisant agir l'oxyde de carbone naissant sur les alcools diatomiques ou sur les acides à 6 équivalents d'oxygène; ou bien encore en combinant les éléments de l'acide carbonique avec les acides à 4 équivalents d'oxygène; et ainsi de suite, pour les acides qui renferment 10, 12, 14, etc., équivalents d'oxygène.

TRENTE ET UNIÈME LEÇON.

(17 Juin 1864.)

Addition de l'acide carbonique. — Théorie des acétones.

SOMMAIRE. — Acétone ordinaire. — Préparation. — Formule. — Autres acétones. — Expériences et théorie de M. Chancel. — Objections.

Théorie nouvelle. — Les acétones sont formés par la combinaison de l'acide carbonique et des carbures d'hydrogène. — Développement et conséquences. — La formation des corps pyrogénés déduite d'un même principe général, celui des condensations simultanées. — Relations entre l'acétone et l'acide acétique.

Constitution des acétones. — Analogies avec les aldéhydes. — L'acétone engendre le propylène, l'hydrure de propylène, l'acide propionique. — Transformation de l'acétone en alcool propylique. — Les acétones sont des corps unitaires qui représentent les aldéhydes des alcools obtenus par l'hydratation des carbures d'hydrogène.

Messieurs,

Nous allons nous occuper aujourd'hui des acétones: ce sont des corps dont la constitution est fort controversée et a donné lieu aux théories les plus diverses. En général on les a assimilés aux principes secondaires. Je les regarde, au contraire, comme des principes unitaires. En effet, dans les conditions où on les observe le plus communément, les acétones me paraissent résulter de la combinaison complète des carbures d'hydrogène naissants avec l'acide carbonique également naissant. C'est en raison de ce mode de formation que je crois devoir rattacher leur étude aux notions synthétiques que nous exposons maintenant. Mais avant d'exposer la génération théorique des acétones, rappelons d'abord leur génération expérimentale et les hypothèses successives qui ont été émises sur leur constitution.

Le type de la classe est l'acétone ordinaire. C'est un produit qu'on obtient en abondance dans la distillation sèche des acétates et particulièrement des acétates alcalins.

Voici l'opération : Elle s'exécute en introduisant l'acétate de chaux dans une cornue de grès, que l'on entoure de quelques charbons. La décomposition commence vers la température de 400 degrés. On recueille les liquides volatils qui se dégagent, en les condensant dans un récipient soigneusement refroidi. Quand l'opération est terminée, on reprend ces liquides, on les étend de leur volume d'eau, afin de séparer divers produits empyreumatiques : on décante la couche aqueuse et on la rectifie au bain-marie. Le produit volatil est alors desséché à l'aide d'un mélange de chaux vive et de chlorure de calcium, dont le contact ne doit pas être prolongé au delà de vingt-quatre heures; puis on redistille à point fixe, à la température de 56 degrés. On obtient ainsi l'acétone. Si l'on voulait procéder à une purification absolue, il faudrait faire passer l'acétone par une combinaison cristallisée, en l'unissant avec le bisulfite de soude, comme il sera dit plus loin.

L'acétone a été analysé par MM. Dumas et Liebig, chacun de son côté, il y a trente ans; la formule brute de ce corps a été ainsi reconnue égale à C^3H^3O. Il résulte de cette formule que l'acétone peut être rapproché par une relation régulière de l'acide acétique qui l'a engendré :



$$C^4H^4O^4 = C^3H^3O + CO^2 + HO.$$

En d'autres termes, dans la décomposition de l'acide acétique, l'acétone prend naissance, en vertu d'une simple élimination d'eau et d'acide carbonique. La relation

s'aperçoit plus nettement encore lorsque l'on considère la décomposition d'un sel, tel que l'acétate de chaux :



$$C^4H^3CaO^4 = C^3H^3O + CaO, CO^2.$$

Mais toutes ces équations ne représentent que des formules brutes : en effet, la formule C^3H^3O répond seulement à 2 volumes de vapeur d'acétone. Pour la ramener à 4 volumes, c'est-à-dire à l'unité commune de toutes les formules organiques, il faut la doubler et écrire $C^6H^6O^2$. La formation de l'acétone s'exprime alors par l'équation



$$2C^4H^3CaO^4 = C^6H^6O^2 + C^2O^4, Ca^2O^2,$$

c'est-à-dire



$$2C^4H^4O^4 = C^6H^6O^2 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Telle est la réaction qui donne naissance à l'acétone. Dans la formation de ce composé, il est essentiel de remarquer qu'il y a condensation du carbone ; en effet, l'acétone renferme sous le même volume moitié plus de carbone que l'acide acétique.

La réaction en vertu de laquelle l'acétone prend naissance n'a pas tardé à être généralisée. Peu de temps après, M. Mitscherlich et M. Peligot, en distillant le benzoate de chaux, ont obtenu le benzone. Or, la relation qui exprime la formation du benzone est toute pareille à celle qui vient d'être signalée dans la formation de l'acétone :



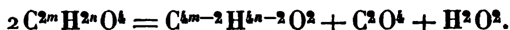
$$C^{14}H^6O^4 = C^{13}H^5O + CO^2 + HO.$$

De même la formule $C^{13}H^5O$ ne représentant que 2 volumes de vapeur, il faut la doubler pour se rendre compte de la formation du benzone :



$$2C^{14}H^6O^4 = C^{26}H^{10}O^2 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Depuis cette époque on a observé des résultats analogues avec la plupart des acides qui renferment 4 équivalents d'oxygène, de telle sorte que l'on peut poser la règle générale suivante : Tout acide à 4 équivalents d'oxygène étant décomposé par la chaleur, fournit un composé correspondant à l'acétone, avec production simultanée d'acide carbonique et d'eau, ce qui répond à la relation générale suivante :



$$2\,C^{2m}H^{2n}O^{4} = C^{4m-2}H^{4n-2}O^{2} + C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

La loi de formation des acétones étant ainsi définie par rapport aux acides générateurs, nous sommes conduits à nous demander quelle est la constitution de ces corps. Sont-ce des principes secondaires ou des principes unitaires? Quelles sont les séries de composés organiques qui résultent de leurs métamorphoses?

Au début, les acétones furent regardés comme des composés secondaires, résultant de l'union de deux principes distincts, tels que le nombre d'équivalents de carbone contenu dans chacun d'eux ne dépassait pas celui de l'acide générateur. On se fondait surtout sur ce fait, que l'acétone régénère l'acide acétique sous l'influence des agents d'oxydation.

Ce point de vue fut précisé en 1842 par M. Chancel, à la suite d'expériences fort remarquables, exécutées sur la distillation des butyrates et des valérates. L'acide butyrique ayant pu être préparé pour la première fois en grande quantité, à l'aide d'un procédé récemment découvert par MM. Pelouze et Gélis, M. Chancel soumit les butyrates et leur décomposition par la chaleur à une étude approfondie. Il reconnut que dans la distillation des butyrates, en même temps que le butyrone, $C^{14}H^{14}O^{2}$, il se forme divers produits accessoires : l'un de ces pro-

duits possède la même formule que l'aldéhyde butyrique, $C^8H^8O^2$, et des propriétés si voisines de celles de cet aldéhyde, que, pendant longtemps, les deux corps furent considérés comme identiques. Ce n'est que depuis quelques années que l'on a reconnu qu'ils sont seulement isomères. Guidé par la production simultanée du butyrone et du butyral, M. Chancel formula une théorie ingénieuse, d'après laquelle le butyrone ne serait autre chose qu'une combinaison du butyral, un éther dérivé de cet aldéhyde. En effet, si l'on ajoute à la formule du butyral les éléments du propylène, C^6H^6, on obtient la formule du butyrone :



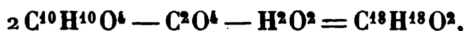
$$C^8H^8O^2 + C^6H^6 = C^{14}H^{14}O^2.$$

Le butyrone semble donc pouvoir être regardé comme un propylbutyral, dérivé de la combinaison du butyral avec l'alcool propylique :



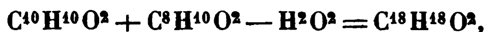
$$C^8H^8O^2 + C^6H^8O^2 - H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^2.$$

De même, dans la distillation des valérates, en même temps que le valérone,



$$2\,C^{10}H^{10}O^4 - C^2O^4 - H^2O^2 = C^{18}H^{18}O^2,$$

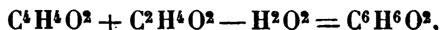
il se forme une grande quantité de valéral, corps isomère de l'aldéhyde valérianique. Le valéral et le valérone ont entre eux des relations du même ordre que les précédentes :



$$C^{10}H^{10}O^2 + C^8H^{10}O^2 - H^2O^2 = C^{18}H^{18}O^2,$$

le valérone se trouve donc assimilé à un butylvaléral.

Ces mêmes relations sont également applicables à l'acétone normal, lequel devient le méthylaldéhyde (1),



$$C^4H^4O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^6H^6O^2,$$

(1) Méthylacétyle de Gerhardt.

dérivé d'un aldéhyde isomère ou identique avec l'aldéhyde ordinaire. En général, tout acétone a été ainsi considéré comme la combinaison d'un aldéhyde correspondant à l'acide générateur et d'un alcool renfermant 2 équivalents de carbone de moins que cet acide.

Cette théorie ingénieuse fut presque universellement adoptée; elle figure encore dans la plupart des traités élémentaires. Cependant je la regarde comme inexacte, parce qu'elle conduit à certaines conséquences que l'expérience ne confirme pas. Telles sont les suivantes :

1° Si cette théorie est vraie, il doit être possible de reproduire par quelque réaction les aldéhydes et les alcools que l'on suppose combinés dans les acétones. Or toutes les tentatives faites dans cette direction depuis près de vingt années ont donné des résultats négatifs.

2° On doit pouvoir faire la synthèse des acétones au moyen des aldéhydes et des alcools, ou de certains corps susceptibles d'engendrer les aldéhydes et les alcools par simple fixation des éléments de l'eau : ce qui n'a pu être réalisé davantage.

3° Le butyral, le valéral, etc., ne sont pas les vrais aldéhydes correspondant aux alcools anciennement connus.

4° La formation simultanée du butyral et du butyrone, par exemple, dans la distillation sèche des butyrales ne présente pas ce caractère exclusif et nécessaire que l'on avait cru d'abord y apercevoir. En effet, d'après les expériences de M. Limpricht et celles de M. Friedel, la distillation d'un butyrate fournit non-seulement le butyral, $C^8H^8O^2$, et le butyrone, $C^{14}H^{14}O^2$, mais aussi toute une série de composés oxygénés intermédiaires, les uns homologues, tels que $C^{10}H^{10}O^2$, $C^{12}H^{12}O^2$, les autres moins hydrogénés, tels que $C^{12}H^{10}O^2$, etc. Or la théorie précé-

dente ne comprend pas la formation de ces combinaisons intermédiaires, dont le butyral et le butyrone paraissent n'être cependant que des cas particuliers.

5° Enfin, toujours d'après cette théorie, les acétones sont des composés secondaires, formés par l'association de deux principes plus simples et incapables de reproduire des corps unitaires renfermant le même nombre d'équivalents de carbone que les acétones eux-mêmes. Or, nous montrerons bientôt que l'acétone ordinaire peut engendrer plusieurs corps unitaires renfermant 6 équivalents de carbone, tels que le propylène, C^6H^6, un alcool propylique, $C^6H^8O^2$, l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, etc. Sur ce point, comme sur les précédents, la théorie qui identifie l'acétone avec un éther méthylique de l'aldéhyde ordinaire se trouve en défaut.

Voici une autre théorie qui me paraît plus générale et qui rend compte des faits plus exactement. Il suffit en effet de réfléchir aux conditions dans lesquelles les acétones prennent naissance, pour reconnaître que les acétones doivent être regardés comme formés par la combinaison de l'acide carbonique naissant avec les carbures d'hydrogène.

Soit, en effet, la décomposition de l'acide acétique; dans cette décomposition, il se développe du formène et de l'acide carbonique, et ce sont là les produits fondamentaux. Supposons que ces deux corps naissants se réunissent, nous aurons l'acétone :

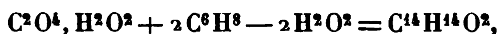


$$C^2O^4, H^2O^2 + 2C^2H^4 - 2H^2O^2 = C^6H^6O^2 \text{ (1)}.$$

Appliquons la même relation aux autres acétones,

(1) Nous écrivons ici l'acide carbonique avec addition d'un double équivalent d'eau, pour marquer les analogies entre cette réaction et celle des autres acides sur les composés organiques en général.

nous arriverons à des résultats analogues. Ainsi le butyrone peut être regardé comme une combinaison d'acide carbonique et d'hydrure de propylène :



$$C^2O^4, H^2O^2 + 2C^6H^8 - 2H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^2,$$

c'est-à-dire des deux corps qui résulteraient du dédoublement normal de l'acide butyrique :



$$C^8H^8O^4 = C^2O^4 + C^6H^8.$$

De même le benzone devient une combinaison de benzine et d'acide carbonique :



$$C^2O^4, H^2O^2 + 2C^{12}H^6 - 2H^2O^2 = C^{26}H^{10}O^2.$$

Ce n'est pas tout : cette manière d'envisager les acétones présente une signification plus générale, car nous allons montrer qu'elle comprend également les corps pyrogénés produits simultanément, tels que le butyral, $C^8H^8O^2$, les composés homologues, $C^{10}H^{10}O^2$, $C^{12}H^{12}O^2$, et même les composés non homologues, tels que le corps $C^{12}H^{10}O^2$.

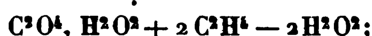
Il est facile d'établir ces résultats en se reportant aux formations de carbures d'hydrogène que nous avons observés précédemment, par exemple, dans la distillation sèche des acétates, des butyrates, etc. En effet, dans ces circonstances, à côté du carbure normal, dérivé du sel décomposé par une élimination régulière d'acide carbonique, nous avons obtenu en même temps, toute la série des carbures homologues de celui-là, tant supérieurs qu'inférieurs; nous avons même obtenu d'autres séries de carbures moins hydrogénés, tels que les carbures $C^{2n}H^{2n}$. Nous avons expliqué ailleurs comment tous ces corps se produisent en vertu d'un même principe général, celui des condensations simultanées. Au moment où ces carbures divers et l'acide carbonique prennent naissance,

une certaine portion des carbures et de l'acide carbonique éprouvent une action réciproque et développent des composés particuliers : ce sont précisément les corps pyrogénés que nous venons d'énumérer.

Envisageons d'abord le formène et ses homologues, et voyons quels composés pourront en dériver.

Supposons, par exemple, en même temps que la formation du formène, celle de l'hydrure d'éthylène, c'est-à-dire du carbure homologue, nous pourrons obtenir :

1° Une combinaison entre 2 équivalents de formène et l'acide carbonique; c'est l'acétone, $C^6H^6O^2$:



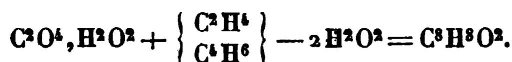
$$C^2O^4, H^2O^2 + 2C^2H^4 - 2H^2O^2;$$

2° Une combinaison entre 2 équivalents d'hydrure d'éthylène et l'acide carbonique; ce sera un corps de la formule $C^{10}H^{10}O^2$:



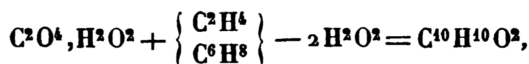
$$C^2O^4, H^2O^2 + 2C^4H^6 - 2H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^2;$$

3° Une combinaison entre 1 équivalent de chacun de ces deux carbures, formène et hydrure d'éthylène, et l'acide carbonique; ce sera encore un homologue de l'acétone, le composé $C^8H^8O^2$, qui représentera en quelque sorte un carbonate des deux carbures d'hydrogène :

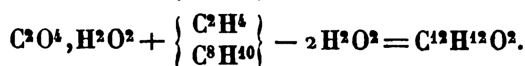


$$C^2O^4, H^2O^2 + \left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^4H^6 \end{matrix} \right\} - 2H^2O^2 = C^8H^8O^2.$$

S'il se produit des carbures plus condensés que l'hydrure d'éthylène, on pourra obtenir d'autres acétones homologues, tels que les suivants :



$$C^2O^4, H^2O^2 + \left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^6H^8 \end{matrix} \right\} - 2H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^2,$$

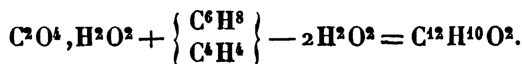


$$C^2O^4, H^2O^2 + \left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^8H^{10} \end{matrix} \right\} - 2H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^2.$$

L'un de ces corps, représenté par $C^{10}H^{10}O^2$ et dérivé du formène et de l'hydrure de propylène, sera isomère ou identique avec le corps dérivé de 2 équivalents d'hydrure d'éthylène. Les phénomènes d'isomérie doivent être très-fréquents dans cet ordre de substances.

Plusieurs de ces composés, prévus par la théorie, se retrouvent en effet parmi les produits qui accompagnent les acétones normaux dans la distillation sèche. On les obtient encore, et plus régulièrement, en décomposant par la chaleur deux sels mélangés. C'est ainsi en effet que M. Williamson a préparé les acétones mixtes, lesquels ne sont, au point de vue qui nous occupe, que les dérivés carboniques de deux carbures d'hydrogène distincts.

Les conséquences de cette théorie s'étendent même au delà des dérivés de la série forménique, puisqu'on observe aussi dans la distillation sèche certains carbures appartenant à d'autres séries, tels que l'éthylène, C^4H^4, le propylène, C^6H^6, etc. Or, si les idées que nous développons ici sont fondées, nous devrons obtenir des corps formés par la réaction de ces carbures sur l'acide carbonique naissant. Cette prévision est conforme à l'expérience. Ainsi, par exemple, dans la distillation des acétates et de diverses substances organiques à côté des corps pyrogénés, $C^{2n}H^{2n}O^2$, on a observé plusieurs substances différentes et moins hydrogénées. Ces dernières substances peuvent être considérées comme résultant de la combinaison de l'acide carbonique avec les carbures de plusieurs séries différentes, tels qu'un carbure forménique et un carbure éthylénique, conformément à des réactions analogues à la suivante :

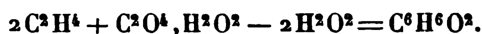


$$C^2O^4, H^2O^2 + \left\{ \begin{matrix} C^6H^8 \\ C^4H^4 \end{matrix} \right\} - 2H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^2.$$

On explique ainsi la formation des corps moins hydrogénés que les acétones proprement dits.

En résumé, la production de tous les corps pyrogénés peut être expliquée par un même principe général, celui des condensations simultanées. Ce principe explique à la fois la formation de tous les carbures produits dans la distillation sèche, par la condensation d'un même carbure, avec ou sans déshydrogénation, et la formation des corps oxygénés produits dans cette distillation, par l'union de ces mêmes carbures avec l'acide carbonique.

Il est un autre rapprochement qui découle de la théorie précédente et qui mérite encore d'appeler votre attention. Vous venez de voir que l'acétone peut être regardé comme formé par la combinaison de l'acide carbonique avec 2 équivalents de formène :



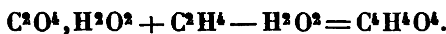
$$2C^2H^4 + C^2O^4, H^2O^2 - 2H^2O^2 = C^6H^6O^2.$$

De plus, l'acétone est neutre, précisément comme pourrait l'être un éther carbonique, formé par l'union de 2 équivalents d'alcool avec 1 équivalent d'acide carbonique (bibasique), suivant la même équation génératrice. Toute la différence réside dans la constitution des deux composés, secondaire pour l'éther carbonique, unitaire pour l'acétone, comme on le verra bientôt. En envisageant seulement les analogies, nous sommes conduits à admettre, dans un cas comme dans l'autre, la possibilité d'un autre composé, dans lequel l'acide carbonique, uni à 1 seul équivalent du corps antagoniste, n'aurait perdu que la moitié de sa capacité de saturation.

Ce composé existe en effet : c'est l'acide éthylcarbonique, dans le cas des combinaisons éthérées ; c'est l'acide acétique, dans le cas des combinaisons forméniques.

Or nous avons exposé (p. 462) comment l'acide acé-

tique peut être obtenu par synthèse, à l'aide du formène et de l'acide carbonique, conformément à la relation suivante :



$$C^2O^4,H^2O^2 + C^2H^4 - H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

Cette relation indique en même temps que le composé doit être monobasique, ce que l'expérience vérifie; et qu'il doit être capable d'entrer en combinaison avec 1 nouvel équivalent d'un carbure quelconque, avec 1 équivalent de formène par exemple :

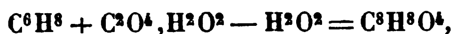


$$C^4H^4O^4 + C^2H^4 - H^2O^2 = C^6H^6O^2.$$

De là une nouvelle manière de représenter l'acétone ordinaire comme un composé d'acide acétique et de formène, comparable par son mode de formation à l'éther éthylcarbonique ou à l'éther acétique, quoique la constitution des deux corps soit bien différente.

En résumé, l'acide acétique peut être regardé (au point de vue de la synthèse de ce corps, mais non de sa constitution) comme le premier éther forménique de l'acide carbonique, c'est-à-dire son éther acide; tandis que l'acétone serait le second éther, c'est-à-dire l'éther neutre de l'acide carbonique.

Cette manière de considérer les faits s'applique également aux autres acétones. Soit le butyrone, par exemple; l'acide butyrique peut être regardé comme le premier éther carbonique, c'est-à-dire l'éther acide de l'hydrure de propylène :



$$C^6H^8 + C^2O^4,H^2O^2 - H^2O^2 = C^8H^8O^4,$$

tandis que le butyrone représente le second, c'est-à-dire l'éther neutre :



$$2C^6H^8 + C^2O^4,H^2O^2 - 2H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^2.$$

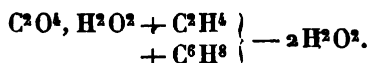
On peut encore comparer le butyrone à un éther neutre, tel que l'éther éthylcarbonique ou l'éther acétique, c'est-à-dire assimiler sa formation à celle d'un éther de l'acide butyrique :



$$C^8H^8O^4 + C^6H^8 - H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^2.$$

Il en est de même des autres acétones simples, et ces rapprochements s'étendent également aux acétones mixtes.

Soit, par exemple, l'acétone mixte, $C^{10}H^{10}O^2$, qui se produit dans la distillation d'un mélange d'acétate et de butyrate. Nous avons vu que cet acétone pouvait être regardé (au point de la synthèse seulement) comme un carbonate de formène et d'hydrure de propylène :



$$\left.\begin{array}{r} C^2O^4, H^2O^2 + C^2H^4 \\ + C^6H^8 \end{array}\right\} - 2H^2O^2.$$

Mais il est évident que l'on peut également le regarder comme un éther neutre de l'acide acétique et de l'hydrure de propylène :



$$C^4H^4O^4 + C^6H^8 - H^2O^2,$$

ou bien comme un éther neutre de l'acide butyrique et du formène :



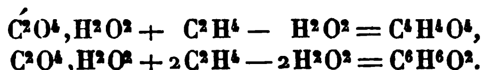
$$C^8H^8O^4 + C^2H^4 - H^2O^2.$$

Les dérivés carboniques, acétiques, etc., des carbures polyatomiques, tels que l'éthylène, l'acétylène, etc., envisagés sous les points de vue développés ci-dessus, donneraient lieu à une variété spéciale de dérivés ; mais je crois inutile de m'étendre sur la formation de ces composés.

Non-seulement les théories qui précèdent découlent de l'étude des faits relatifs à l'action réciproque entre

l'acide carbonique naissant et les carbures d'hydrogène; mais la synthèse de l'acétone, effectuée plus directement dans ces derniers temps, vient leur prêter un nouvel appui. Cette synthèse a pu être obtenue, en effet, au moyen de l'acide carbonique libre et des carbures d'hydrogène. Voici comment :

Il s'agit de former directement l'acétone et l'acide acétique, conformément aux deux relations suivantes :



$$C^2O^4,H^2O^2 + C^2H^4 - H^2O^2 = C^4H^4O^4,$$
$$C^2O^4,H^2O^2 + 2C^2H^4 - 2H^2O^2 = C^6H^6O^2.$$

Or, nous avons exposé dans la dernière Leçon la réalisation de la première synthèse, celle de l'acide acétique, au moyen du formène potassé et de l'acide carbonique :



$$C^2H^3K + C^2O^4 = C^4H^3KO^4.$$

La seconde a été effectuée par M. Freund, en faisant agir le formène naissant sur l'acide acétique naissant. Comme source de formène naissant, il a pris le zinc-méthyle, C^2H^3Zn; comme source d'acide acétique, le chlorure acétique. Il a ainsi obtenu l'acétone :



$$C^2H^3Zn + C^4H^3ClO^2 = ZnCl + C^6H^6O^2.$$

C'est une démonstration plus complète encore des théories qui viennent d'être développées.

Examinons maintenant quelle est la constitution des acétones. Ces corps sont-ils unitaires ou secondaires? Quelles fonctions chimiques exercent-ils? A quelles séries appartiennent les corps qu'ils peuvent engendrer?

1° Citons d'abord un premier fait qui vient nous donner quelques renseignements sur leur fonction, en établissant une certaine analogie entre ces corps et les aldéhydes. Vous savez que la plupart des aldéhydes ont la propriété

de former avec les bisulfites alcalins des composés parfaitement cristallisés et très-bien définis. C'est là une propriété accessoire, mais fort répandue dans cette classe de principes. Or, un grand nombre d'acétones jouissent de la même propriété.

Je forme en effet ce composé sous vos yeux avec l'acétone ordinaire et une solution concentrée de bisulfite de soude : la combinaison s'effectue avec un dégagement de chaleur assez considérable, Aussi doit-on la produire dans un mélange réfrigérant, afin d'éviter la déperdition d'acétone. Pour régénérer l'acétone, il suffit d'égoutter ces cristaux, de les exprimer, afin d'enlever l'excès de liquide qui les imprègne, enfin de les décomposer par le carbonate de soude.

Cette expérience nous conduit donc à comparer l'acétone à l'aldéhyde, c'est-à-dire à un corps unitaire. Or, nous allons démontrer que l'acétone est bien réellement un corps unitaire et un corps de la famille des aldéhydes. Cherchons en effet à quelles séries cette manière de voir rattache l'acétone :

1° S'il est vrai que l'acétone ordinaire soit un corps unitaire, il doit pouvoir fournir toute la série des corps renfermant le même nombre d'équivalents de carbone, c'est-à-dire :

le propylène . . . . C^6H^6
l'hydrure de propylène. . . . . C^6H^8
l'alcool propylique. . . . . $C^6H^8O^2$
l'acide propionique. . . . . $C^6H^6O^4$
etc.

En d'autres termes, l'acétone doit être un corps de la série propylique. Voilà ce que la théorie indique; voici ce que répond l'expérience :

Prenons l'acétone, mélangeons ce liquide avec trois ou

quatre fois son volume d'acide sulfurique concentré, et élevons la température du mélange : nous obtiendrons une quantité sensible de propylène et d'hydrure de propylène. C'est une expérience que j'ai réalisée en 1857. La réaction s'exécute facilement, comme vous le voyez en ce moment. Dès que l'on chauffe, une réaction très-vive se déclare, la matière se boursoufle énormément, avec dégagement gazeux. Le gaz que l'on recueille est formé pour la plus grande partie par de l'acide sulfureux; mais, après que l'on a absorbé ce gaz par la potasse, il reste un mélange de propylène et d'hydrure de propylène, à peu près à parties égales. Si l'on prolonge trop la réaction, ces gaz sont mêlés d'oxyde de carbone. Dans tous les cas, leur proportion est très-faible.

L'action qui donne naissance au propylène dans cette circonstance parait due à une réduction exercée par l'acide sulfureux. Quoi qu'il en soit, il demeure prouvé que l'acétone engendre deux composés caractéristiques, renfermant 6 équivalents de carbone.

2° Voici un second fait observé par M. Städeler en 1859. Ce chimiste, ayant oxydé l'acétone par l'acide nitrique, a obtenu, non-seulement une grande quantité d'acide acétique, comme on l'avait déjà observé, mais aussi une petite quantité d'acide propionique, $C^6H^6O^4$. Ce résultat tend aux mêmes conclusions que le précédent.

3° En 1859, M. Friedel a préparé certains dérivés chlorés de l'acétone, les uns isomériques, les autres qui paraissent identiques avec les dérivés propyliques.

Mais ce qui a donné un caractère démonstratif aux rapprochements dont il s'agit, ce sont les expériences relatives à la transformation de l'acétone en un alcool correspondant, et la métamorphose réciproque de l'alcool propylique d'hydratation en acétone.

4° Les premières expériences à cet égard sont dues à M. Friedel. Ce savant s'est fondé sur les analogies de fonction qui existent entre l'acétone et les aldéhydes. Or, les aldéhydes peuvent être changés en alcools par simple fixation d'hydrogène; il suffit, pour obtenir ce résultat, de traiter les aldéhydes par l'amalgame de sodium, c'est-à-dire par l'hydrogène naissant, comme l'ont montré MM. Friedel et Wurtz. L'aldéhyde benzoïque, par exemple, se transforme ainsi en alcool benzoïque :



$$C^{14}H^6O^2 + H^2 = C^{14}H^8O^2.$$

M. Friedel a appliqué cette réaction à l'acétone et il a obtenu, en effet, un alcool correspondant :



$$C^6H^6O^2 + H^2 = C^6H^8O^2.$$

Il a reconnu que cet alcool, étant oxydé par une réaction inverse, reproduit l'acétone et non l'aldéhyde propylique ordinaire. C'est pourquoi M. Friedel avait regardé d'abord ce composé comme distinct des deux alcools propyliques déjà connus et qui dérivent, l'un du propylène, l'autre de son hydrure; il avait pensé que ce nouveau corps correspondait à une nouvelle classe d'alcools.

5° J'ai complété l'interprétation de ces résultats en soumettant à une nouvelle étude l'alcool propylique obtenu par l'hydratation du propylène. En effet, j'ai reconnu que l'oxydation de cet alcool propylique fournit précisément de l'acétone. L'alcool dérivé de l'acétone est donc identique avec l'alcool propylique d'hydratation, et réciproquement l'aldéhyde dérivé de ce dernier alcool propylique est identique avec l'acétone.

Ainsi s'explique la différence que l'on avait observée entre l'aldéhyde propylique ordinaire et l'acétone. En effet, le premier aldéhyde dérive de l'autre alcool propy-

lique, qui peut être obtenu par l'oxydation indirecte de l'hydrure de propylène :



$$C^6H^8 + O^2 = C^6H^8O^2.$$

Chaque alcool engendre ainsi un aldéhyde correspondant.

En résumé, il résulte de ces faits, que l'acétone est un corps unitaire, appartenant à la série propylique, et capable d'en engendrer tous les termes. L'acétone, je le répète, est l'aldéhyde de l'alcool propylique d'hydratation. Ce résultat jette une vive lumière sur la constitution des acétones : il me conduit à penser qu'en général les acétones et les corps pyrogénés congénères, dérivés de la combinaison des carbures d'hydrogène avec l'acide carbonique, sont des corps unitaires qui représentent les aldéhydes des alcools formés par l'hydratation des carbures d'hydrogène.

TRENTE-DEUXIÈME LEÇON.

(21 JUIN 1864.)

Résumé général.

SOMMAIRE. — Résumé. — Synthèse des premiers carbures avec les éléments. — Synthèse des alcools. — Méthodes de condensation progressive.

Tableau de la génération théorique des composés organiques comparée avec leur génération effective. — Huit types fondamentaux.

Tableau théorique des métamorphoses des corps hydrocarbonés. — Réactions par addition, élimination, substitution.

Trois formules générales résument les méthodes synthétiques : cycle des substitutions équivalentes; cycle des additions ou soustractions d'éléments; cycle des homologues.

Application de ces formules à la formation d'un composé quelconque.

Les notions de classification sont communes à la Chimie organique et aux autres sciences naturelles; mais elle tire de la synthèse un caractère propre.

MESSIEURS,

Nous voici arrivés au terme de ce cours : avant de nous séparer nous allons résumer les résultats que nous avons exposés jusqu'à présent et dégager certaines notions générales, qui étaient demeurées en quelque sorte enveloppées dans l'histoire des synthèses particulières.

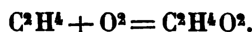
Nous rappellerons d'abord par quelles voies la génération effective de l'ensemble des composés organiques peut être réalisée, et nous opposerons à ce tableau celui de leur génération théorique.

Nous envisagerons ensuite les problèmes de synthèse au point de vue des méthodes générales, et nous indiquerons quelle marche on doit suivre pour les résoudre dans chaque cas particulier, c'est-à-dire, en empruntant le langage d'une autre science, quelles sont les méthodes dont on doit faire usage pour mettre en équation cette classe générale de problèmes.

Commençons par le premier genre de considérations. Deux degrés successifs ont été franchis dans la formation des composés organiques, savoir la synthèse des premiers carbures et alcools au moyen des éléments, et la condensation progressive du carbone dans ces premiers composés. Ces deux degrés répondent à la division de notre cours.

Dans la première partie, je le répète, nous avons étudié la génération des carbures d'hydrogène les plus simples et la synthèse des alcools. Vous vous rappelez comment les premiers carbures ont été formés, les uns par la combinaison directe des éléments : tel est le cas de l'acétylène, C^4H^2; les autres par la réduction de l'eau et de l'acide carbonique : tel est le cas du formène, C^2H^4; d'autres enfin, en combinant l'hydrogène avec ces premiers carbures : tel est le cas de l'éthylène, C^4H^4, et de l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, tous deux préparés par l'hydrogénation de l'acétylène.

Les carbures étant obtenus, nous avons étudié les méthodes générales à l'aide desquelles ils peuvent être transformés en alcools, c'est-à-dire en dérivés oxygénés, susceptibles de servir à leur tour de points de départ pour la préparation de tous les autres composés. Ces méthodes, nous l'avons vu, sont au nombre de deux : l'une consiste à oxyder indirectement les carbures d'hydrogène; l'autre, à fixer sur eux les éléments de l'eau. La première méthode a servi à préparer l'alcool méthylique au moyen du formène :



$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

L'autre méthode a permis de préparer l'alcool ordinaire au moyen de l'éthylène :



$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

$^{4}H^{4}$, et l'hydrure d'éthylène, $C^{4}H^{6}$; ce
gue du formène.

t obtenu, par la condensation
bures plus condensés encore
ue la benzine, $C^{12}H^{6}$, la naphta-

ons établi que chacun des carbures
nus au moyen du formène, pouvait à son
e des mêmes procédés, être transformé en
x carbures encore plus condensés. La portée de
première méthode peut donc être regardée comme
illimitée.

2° Par la méthode de la *condensation simultanée*, nous avons réussi à obtenir, au moyen du formène, $C^{2}H^{4}$, toute la série des carbures compris dans la formule $C^{2n}H^{2n}$, c'est-à-dire les multiples de $C^{2}H^{2}$, diversement condensés, tels que :

l'éthylène.	$C^{4}H^{4}$
le propylène.	$C^{6}H^{6}$
le butylène	$C^{8}H^{8}$
l'amylène.	$C^{10}H^{10}$
etc.	

Ce premier pas nous a conduits à un autre qui n'est pas moins important. En effet, nous avons signalé les procédés à l'aide desquels on peut hydrogéner chacun de ces carbures, et le transformer en un carbure nouveau. La méthode des condensations simultanées nous conduit donc à reproduire expérimentalement et d'un seul coup, au moyen du formène, $C^{2}H^{4}$, toute la série des carbures homologues compris dans la formule $C^{2n}H^{2n+2}$, c'est-à-dire :

l'hydrure d'éthylène.	$C^{4}H^{6}$
l'hydrure de propylène	$C^{6}H^{8}$

Toutes deux sont d'ailleurs susceptibles d'applications illimitées. Aussi ces premiers résultats forment-ils la base de toutes les autres synthèses.

Dans la seconde partie du cours, en effet, nous nous sommes servis des corps obtenus au commencement, pour en préparer une foule d'autres et pour opérer la condensation progressive du carbone, telle qu'elle se manifeste dans l'étude analytique des composés organiques. Nous avons ainsi montré comment on peut aujourd'hui reconstruire méthodiquement ce vaste système des principes organiques, distribués en séries régulières. Chacune de ces séries peut être réellement obtenue par la fixation des éléments d'un même carbure d'hydrogène sur un certain nombre de principes définis très-simples, qui servent de générateurs à tous les principes analogues.

Pour atteindre ce but, nous nous sommes attachés d'abord à former, à l'aide des premiers carbures dérivés des éléments, de nouveaux carbures plus condensés. Trois méthodes générales ont été signalées comme propres à obtenir ce résultat, savoir : la condensation directe, la condensation simultanée, la condensation par addition. Nous avons développé spécialement l'application de ces méthodes sur le formène ou gaz des marais, C^2H^4, c'est-à-dire sur le plus simple de tous les carbures d'hydrogène; nous avons montré, par des expériences, comment il peut être envisagé comme le générateur de tous les autres.

1° Par la méthode de *condensation directe*, nous avons d'abord changé le formène en carbures deux fois aussi riches en carbone, c'est-à-dire contenant 4 équivalents de carbone dans leur formule. Nous avons ainsi obtenu au moyen du formène les trois corps suivants : l'acétylène,

C^4H^2, l'éthylène, C^4H^4, et l'hydrure d'éthylène, C^4H^6 ; ce dernier est un homologue du formène.

Nous avons également obtenu, par la condensation directe du formène, des carbures plus condensés encore que les précédents, tels que la benzine, $C^{12}H^6$, la naphtaline, $C^{20}H^8$, etc.

Enfin, nous avons établi que chacun des carbures condensés, obtenus au moyen du formène, pouvait à son tour, à l'aide des mêmes procédés, être transformé en nouveaux carbures encore plus condensés. La portée de cette première méthode peut donc être regardée comme illimitée.

2° Par la méthode de la *condensation simultanée*, nous avons réussi à obtenir, au moyen du formène, C^2H^4, toute la série des carbures compris dans la formule $C^{2n}H^{2n}$, c'est-à-dire les multiples de C^2H^2, diversement condensés, tels que :

l'éthylène.	C^4H^4
le propylène.	C^6H^6
le butylène	C^8H^8
l'amylène.	$C^{10}H^{10}$

etc.

Ce premier pas nous a conduits à un autre qui n'est pas moins important. En effet, nous avons signalé les procédés à l'aide desquels on peut hydrogéner chacun de ces carbures, et le transformer en un carbure nouveau. La méthode des condensations simultanées nous conduit donc à reproduire expérimentalement et d'un seul coup, au moyen du formène, C^2H^4, toute la série des carbures homologues compris dans la formule $C^{2n}H^{2n+2}$, c'est-à-dire :

l'hydrure d'éthylène.	C^4H^6
l'hydrure de propylène	C^6H^8

l'hydrure de butylène. . . . . C^8H^{10}
l'hydrure d'amylène. . . . . $C^{10}H^{12}$
etc.

C'est donc là une méthode synthétique d'une très-grande généralité.

3° Nous avons exposé ensuite comment la *méthode d'addition* permet de réunir deux à deux les principes organiques doués d'une fonction simple. Après en avoir signalé toute la portée, nous l'avons appliquée d'abord à la condensation des carbures d'hydrogène; ainsi elle nous a conduits à transformer le formène, C^2H^4, en propylène, C^6H^6, et en hydrure de propylène, C^6H^8; elle nous a conduits également et d'une manière plus générale à réunir le carbone de deux carbures d'hydrogène dans un même carbure, dont la condensation répond à la somme de celle des générateurs.

Enfin, nous avons terminé par une application plus étendue de la méthode d'addition. Nous avions préparé d'abord des carbures d'hydrogène et des alcools, nous avons appris ensuite à former les acides; il a suffi de chercher comment l'oxyde de carbone et l'acide carbonique peuvent réunir leurs éléments avec ceux des substances organiques des divers groupes, c'est-à-dire avec les carbures d'hydrogène, les alcools, les aldéhydes et les acides eux-mêmes.

Tel est le cadre dans lequel peuvent se ranger les principaux problèmes de synthèse organique; telles sont les voies par lesquelles la génération effective des composés organiques peut être conçue et, jusqu'à la limite des expériences actuelles, réalisée. Ces méthodes sont susceptibles de développements énormes; mais nous avons dû nous borner à les appliquer seulement dans les cas les plus simples, c'est-à-dire en procédant des élé-

ments et en transformant les premiers composés qui résultent de leur combinaison. Ici d'ailleurs les cas les plus simples sont les plus décisifs : les formations que nous avons exposées sont, en quelque sorte, la base de l'édifice synthétique, puisqu'elles procèdent des éléments minéraux. Ce sont les premières assises sur lesquelles viendront successivement se placer les assises supérieures, jusqu'à la construction complète de l'édifice, c'est-à-dire jusqu'à la reproduction de tous les composés naturels, qui nous apparaissent comme développés sous l'influence de la vie, et jusqu'à la connaissance précise de toutes les lois générales qui président à la formation des combinaisons organiques.

Je viens de retracer le tableau de la génération effective des composés organiques; pour mettre dans tout son jour l'importance des résultats accomplis, je crois utile d'opposer maintenant à ce tableau celui de leur génération théorique.

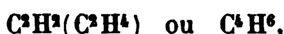
Tous les composés organiques peuvent être déduits *à priori* des carbures d'hydrogène, et ceux-ci à leur tour peuvent être déduits du formène : le formène est en quelque sorte le générateur commun de tous les principes organiques. C'est ce qu'il est facile de prouver.

Je dis d'abord que le formène peut être regardé comme le générateur de tous les carbures d'hydrogène. Pour le concevoir, il suffit de rappeler que l'on peut, en général, transformer un composé hydrogéné quelconque, tel que le formène, en lui enlevant de l'hydrogène et en substituant à cet hydrogène un volume gazeux équivalent d'un corps simple ou composé. Soit donc le formène. . . . . C^2H^4

Nous pouvons enlever à ce corps 4 volumes d'hydrogène. . . . . (H^2)

et mettre à la place 4 volumes de chlore. . . (Cl^2)
d'oxygène. . . . . (O^4)
d'acide chlorhydrique. . . . . (HCl)
de vapeur d'eau.. . . . . (H^2O^2)
d'ammoniaque. . . . . (AzH^3)
etc., et spécialement 4 volumes du formène lui-même. . . . . (C^2H^4)

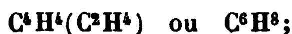
Attachons-nous à cette dernière métamorphose. Elle donne lieu à un carbure dérivé de 2 équivalents de formène



$$C^2H^2(C^2H^4) \quad \text{ou} \quad C^4H^6,$$

dans lequel le carbone est deux fois aussi condensé : c'est l'hydrure d'éthylène.

Dans ce nouveau carbure, nous pouvons opérer les mêmes changements que dans le formène, c'est-à-dire remplacer 4 volumes d'hydrogène(H^2) par 4 volumes de chlore, d'oxygène, de vapeur d'eau, etc., et spécialement de formène. Cette dernière substitution engendre un autre carbure, en vertu de la réunion de 1 équivalent d'hydrure d'éthylène et de 1 équivalent de formène,



$$C^4H^4(C^2H^4) \quad \text{ou} \quad C^6H^8;$$

dans ce carbure le carbone est trois fois aussi condensé que dans le formène : c'est l'hydrure de propylène.

Le troisième carbure peut éprouver à son tour les mêmes changements que les précédents, et engendrer, entre autres dérivés, un carbure produit par la réunion de 1 équivalent d'hydrure de propylène et de 1 équivalent de formène,



$$C^6H^6(C^2H^4) \quad \text{ou} \quad C^8H^{10};$$

c'est l'hydrure de butylène.

La condensation du formène peut être ainsi prolongée indéfiniment.

Voilà donc une première série de carbures d'hydrogène, engendrés au moyen du formène et en vertu d'une loi régulière de substitution équivalente :

Formène..............................	$C^2H^4 = C^2H^2(H^2)$
Hydrure d'éthylène.......	$C^2H^2(C^2H^4) = C^4H^6 = C^4H^4(H^2)$
Hydrure de propylène....	$C^4H^4(C^2H^4) = C^6H^8 = C^6H^6(H^2)$
Hydrure de butylène.....	$C^6H^6(C^2H^4) = C^8H^{10} = C^8H^8(H^2)$

Ce sont les homologues du formène ou *carbures forméniques*. Mais ce ne sont pas les seuls carbures qui puissent dériver du formène.

Non-seulement le formène peut perdre 2 équivalents d'hydrogène, comme il vient d'être dit; mais il peut en perdre 4 équivalents, dans l'acte de la substitution; tandis que le volume du gaz substitué peut être équivalent, soit au volume de 4 équivalents d'hydrogène, soit à celui de 2 équivalents seulement. Ainsi prendront naissance deux nouveaux carbures, savoir :

L'éthylène. . . . . $C^2(C^2H^4) = C^4H^4$

dans lequel un seul équivalent de formène est déshydrogéné;

et l'acétylène. . . . . $C^2(C^2H^2) = C^4H^2$

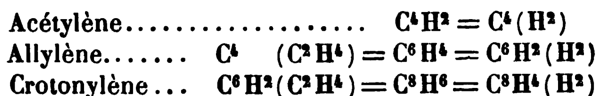
dans lequel la perte d'hydrogène porte sur les 2 équivalents de formène.

Chacun de ces carbures devient une tête de série, au même titre que le formène, et toujours par suite de la substitution du formène à l'hydrogène dans le carbure fondamental qui engendre la série tout entière. Tels sont les carbures suivants, homologues de l'éthylène :

Éthylène	$C^2(C^2H^4) = C^4H^4 = C^4H^2(H^2)$
Propylène ...	$C^4H^2(C^2H^4) = C^6H^6 = C^6H^4(H^2)$
Butylène	$C^6H^4(C^2H^4) = C^8H^8 = C^8H^6(H^2)$

Ce sont les *carbures éthyléniques*.

Tels sont aussi les carbures suivants, homologues de l'acétylène :



Acétylène....................		$C^4H^2 = C^4(H^2)$
Allylène.......	$C^4 \quad (C^2H^4)$	$= C^6H^4 = C^6H^2(H^2)$
Crotonylène...	$C^6H^2(C^2H^4)$	$= C^8H^6 = C^8H^4(H^2)$

Ce sont les *carbures acétyléniques*.

En continuant à appliquer les mêmes déductions, on montrerait qu'il existe des carbures dérivés de 3, 4, etc., équivalents de formène, et dans lesquels la perte d'hydrogène porte à la fois sur ces 3, 4, etc., équivalents; le volume de l'hydrogène éliminé se trouvant en somme triple, quadruple, etc., du volume du formène fixé.

Tous les carbures d'hydrogène peuvent être ainsi engendrés théoriquement au moyen du formène : tous représentent du formène diversement condensé. Nous avons déjà développé cette théorie dans la dix-septième Leçon, et nous avons montré comment les carbures d'hydrogène, en raison de leur génération, peuvent être distingués en *carbures complets*, c'est-à-dire dans lesquels l'hydrogène éliminé est remplacé par un volume égal de formène, et en *carbures incomplets*, dans lesquels le volume de l'hydrogène éliminé est double, triple, etc., du volume du formène fixé. Ces derniers carbures sont seuls susceptibles d'être unis par addition directe et sans élimination avec d'autres composés complets au même titre qu'eux-mêmes. Ils manifestent cette aptitude, jusqu'à ce que le volume total des gaz auquel ils s'unissent devienne égal au volume de l'hydrogène qui a été éliminé sans substitution au moment de leur formation.

Nous venons d'exposer la génération théorique des carbures d'hydrogène : or, cette génération théorique s'accorde parfaitement avec la génération effective des mêmes

carbures, telle que nous l'avons développée tout à l'heure. Car c'est précisément au moyen du formène, et par ses condensations successives, que nous avons réalisé expérimentalement la formation méthodique des carbures d'hydrogène. Les faits que nous avons signalés sont trop nets pour qu'il soit nécessaire d'y insister une seconde fois.

C'est à tort que l'on objecterait comme une exception apparente à cette loi de formation, la synthèse de l'acétylène par la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène : cette exception rentre au fond dans la loi générale. En effet, nous avons prouvé que l'acétylène peut être également obtenu par la condensation directe du formène libre : toutes les fois que le formène est soumis à une température trop élevée pour pouvoir subsister, il se condense en acétylène, avec séparation d'hydrogène. Or, lorsque l'acétylène prend naissance par la synthèse immédiate de ses éléments, c'est dans ces conditions de température excessive, qui sont incompatibles avec l'existence du formène et capables de le changer directement en acétylène. Le formène peut donc être toujours regardé comme le générateur, soit effectif, soit théorique, de l'acétylène.

En résumé, la génération des carbures d'hydrogène, telle que nous l'avons établie par nos expériences, concorde avec leur génération théorique, de façon à prouver qu'ils dérivent tous du formène. Il serait facile de poursuivre cette concordance jusque dans le détail des conditions de leur formation expérimentale.

Poursuivons maintenant le même parallèle entre la formation théorique et la formation expérimentale des autres composés organiques, c'est-à-dire des composés oxygénés, azotés, etc. Je rappellerai d'abord que tous les

composés organiques peuvent être classés sous huit fonctions ou types principaux, qui sont les suivants :

1° Type carbure :

Formène .... C^2H^4.

2° Type alcool :

Alcool méthylique..... $C^2H^4O^2$.

3° Type acide :

Acide formique........ $C^2H^2O^4$.

4° Type aldéhyde :

Aldéhyde ordinaire.... $C^4H^4O^2$.

5° Type éther :

Éther méthylformique.. $C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2 - H^2O^2$.

6° Type alcali :

Méthylammine........ C^2H^5Az.

7° Type radical métallique composé :

Arséniméthyle .... C^2H^5As.

8° Type amide :

Amide formique...... $C^2H^3AzO^2$.

Ce sont là les vrais types des composés organiques; ce sont ceux qu'il faut considérer dans les réactions, à l'exclusion de ces types fictifs, tels que l'eau, l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, etc., trop souvent mis en jeu dans les raisonnements et qui donnent à la Chimie organique l'apparence d'une scolastique sans réalité.

Montrons comment tous ces types peuvent être engendrés théoriquement et expérimentalement au moyen des carbures d'hydrogène, c'est-à-dire en définitive au moyen

du formène. Il suffira de parler des sept derniers, puisque nous avons déjà établi la formation du premier type, celui des carbures d'hydrogène.

Soit le *type alcool*.

Il suffit de remplacer 4 volumes d'hydrogène. H^2
dans le formène . . . . $C^2H^4 = C^2H^2(H^2)$,
par un volume égal de vapeur d'eau. . . . . . . H^2O^2
pour engendrer l'alcool méthylique . . . . $C^2H^2(H^2O^2) = C^2H^4O^2$.

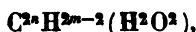
La même substitution de l'hydrogène par un volume égal de vapeur d'eau, dans un carbure d'hydrogène quelconque, engendrera les divers alcools.

On peut d'ailleurs opérer cette substitution sur 4 volumes d'hydrogène . . . . H^2 par H^2O^2;
ou bien sur 8 volumes. . . . . H^4 par $2H^2O^2$;
ou bien sur 12 volumes . . . . H^6 par $3H^2O^2$;
de façon à engendrer au moyen d'un carbure quelconque



$$C^{2n}H^{2m},$$

les alcools monoatomiques :



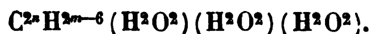
$$C^{2n}H^{2m-2}(H^2O^2),$$

les alcools diatomiques :



$$C^{2n}H^{2m-4}(H^2O^2)(H^2O^2),$$

les alcools triatomiques :



$$C^{2n}H^{2m-6}(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2).$$

La vapeur d'eau ainsi introduite dans la molécule organique peut être ensuite remplacée directement par un volume égal de la vapeur d'un acide quelconque, propriété qui caractérise la fonction alcoolique.

Voilà donc un premier mode théorique de formation

comp[illegible]
foncti[illegible]

1° [illegible]

[illegible]

à [illegible] carbone.

[illegible]

A cet effet nous avons [illegible] nous [illegible] lume d'abord avec son volume de gaz chlor[illegible] nous avons remplacé ce gaz par un même vol[illegible] peur d'eau :

[illegible]

Dans un cas comme dans l'autre, il y a donc acc[illegible] fait entre la formation théorique du type alcool et [illegible] mation expérimentale.

Venons au 3e acide.

On remplace 4 volumes d'hydrogène . . . H^4 [illegible]
dans le formène . . . . $C^2H^4 = C^2H$[illegible]
par un volume égal d'oxygène . . . . O^4;
ce qui engendre l'acide formique . . . . . . C^2H^2 [illegible]

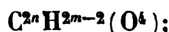
. ostitution de l'hydrogène par un volume égal
dans un carbure quelconque, engendrera les
.s.

stitution peut avoir lieu sur 4 volumes d'hy-
. . . . H^2 par O^4
nes d'hydrogène . . . . H^4 par O^8
ames . . . . H^6 par O^{12}
a engendrer au moyen d'un carbure quel-



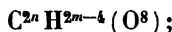
$C^{2n}H^{2m}$:

monobasiques, dans lesquels 1 équivalent d'hy-
peut être remplacé directement par 1 équivalent
tal quelconque



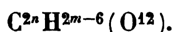
$C^{2n}H^{2m-2}(O^4)$;

es bibasiques, dans lesquels 2 équivalents d'hy-
e peuvent être remplacés directement par 2 équi-
d'un métal quelconque



$C^{2n}H^{2m-4}(O^8)$;

.des tribasiques, dans lesquels 3 équivalents d'hy-
.ne peuvent être remplacés directement par 3 équi-
ts d'un métal quelconque



$C^{2n}H^{2m-6}(O^{12})$.

oilà un premier mode théorique de formation des
..es, fondé sur la substitution de l'oxygène à l'hydro-
e.

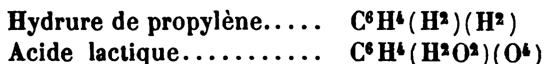
Cette génération théorique des acides s'accorde exac-
nent avec leur formation expérimentale, puisque l'on
épare les acides par l'oxydation directe des alcools.

On conçoit encore l'existence d'une seconde géné-
ation théorique des acides, laquelle consisterait à les
ormer par voie d'addition, en ajoutant à un carbure

incomplet un volume d'oxygène égal au volume d'hydrogène qui manque à ce carbure. Peut-être cette méthode engendrera-t-elle des acides isomériques avec ceux qui résultent de l'application de la première méthode.

Il est un genre d'acides particuliers qui doivent être encore signalés ici. Ce sont ceux dont la formation résulte de deux effets juxtaposés, savoir : une substitution d'une partie de l'hydrogène par un égal volume de vapeur d'eau, dans un carbure, et une substitution simultanée d'une autre partie de l'hydrogène par un égal volume d'oxygène. De là résultent des corps à fonction mixte, capables de jouer le rôle d'acides dans certaines réactions, et le rôle d'alcools dans d'autres réactions; souvent, même, ils jouent les deux rôles à la fois.

Tel est, par exemple, l'acide lactique, $C^6H^6O^6$, en tant que dérivé de l'hydrure de propylène, C^6H^8, par une hydratation et une oxydation simultanées :



Hydrure de propylène..... $C^6H^4(H^2)(H^2)$
Acide lactique........... $C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$

Ces types mixtes peuvent être obtenus, en effet, en vertu d'une génération expérimentale conforme à leur génération théorique. Il suffit de remplacer d'abord dans un carbure, tel que C^6H^8, 8, 12 volumes, etc., d'hydrogène par 8, 12 volumes, etc., de vapeur d'eau, c'est-à-dire de former un alcool polyatomique, tel que $C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$, par exemple; on oxyde ensuite ces alcools, c'est-à-dire que l'on y remplace une partie de l'hydrogène par un volume égal d'oxygène. C'est ainsi que l'on parvient à former l'acide lactique, $C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$.

On peut encore suivre une marche inverse, c'est-à-dire remplacer d'abord dans un carbure 4 volumes d'hydro-

gène par 4 volumes d'oxygène (génération des acides normaux) : ainsi $C^6H^6(H^2)$ deviendra $C^6H^6(O^4)$. Puis on remplacera dans ce premier acide 4 volumes d'hydrogène par 4 volumes d'acide chlorhydrique. $C^6H^4(HCl)(O^4)$
et ceux-ci par 4 volumes de vapeur
d'eau . . . . $C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$

Nous nous sommes étendus sur les trois types carbure, alcool et acide, parce que ce sont les trois types simples et fondamentaux : ceux dont il nous reste à parler sont en réalité des types dérivés, les uns mixtes, les autres complexes, mais qui se déduisent des précédents, au point de vue de la théorie comme de l'expérience.

Soit maintenant le quatrième type, le *type aldéhyde*.

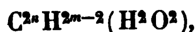
Les aldéhydes possèdent des propriétés mixtes qui se déduisent de leur génération expérimentale : ce sont des alcools incomplets, dérivés des alcools normaux en vertu d'une perte d'hydrogène opérée sans substitution.

Telle est la relation entre l'alcool ordinaire et l'aldéhyde correspondant



$$C^4H^4O^2 = C^4H^4(H^2O^2) - H^2;$$

généralement à tout alcool monoatomique



$$C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2),$$

répond un aldéhyde



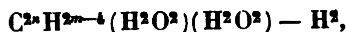
$$C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2) - H^2;$$

à tout alcool diatomique

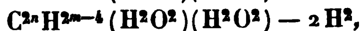


$$C^{2n}H^{2n-4}(H^2O^2)(H^2O^2),$$

répondent deux aldéhydes



$$C^{2n}H^{2n-4}(H^2O^2)(H^2O^2) - H^2,$$



$$C^{2n}H^{2n-4}(H^2O^2)(H^2O^2) - 2H^2,$$

etc.

Ces relations expriment à la fois la génération théo-

rique des aldéhydes et leur génération expérimentale. Elles représentent également leurs propriétés, car elles font voir que les aldéhydes doivent éprouver deux ordres de réactions, savoir :

1° Des réactions par substitution, analogues à celles des alcools et opérées entre un volume de vapeur d'eau et un volume égal d'un acide, d'un alcool, etc., quelconque.

2° Des réactions par addition. En vertu de ces réactions un volume d'alcool, d'hydrogène, d'un acide quelconque, etc., égal au volume de l'hydrogène éliminé lors de la formation des aldéhydes, peut être fixé directement sur ces mêmes aldéhydes.

Le plus souvent ces deux ordres de réactions s'accomplissent à la fois. Les composés auxquels elles donnent naissance sont formés par l'union d'un équivalent d'aldéhyde et de 2 équivalents d'acide, d'alcool, etc., cette union ayant produit l'élimination d'un volume de vapeur d'eau égal seulement à la moitié du volume gazeux qui se fixe au même moment sur la molécule de l'aldéhyde.

J'attache quelque importance à ces déductions. En effet, jusqu'ici les propriétés des aldéhydes et surtout leur caractère diatomique apparent ont été l'écueil de la plupart des classifications. Ce caractère est surtout difficile à comprendre, lorsqu'on rapporte les aldéhydes à un type fictif, tel que le type hydrogène, comme on le fait communément. Mais la conception qui précède lève, je crois, ces difficultés.

Pour compléter ce qui concerne la génération des aldéhydes, il faudrait encore parler des types mixtes, capables de jouer à la fois le rôle d'un aldéhyde et le rôle d'un acide ou d'un alcool : je pense qu'il me suffira de les signaler.

Le *type éther* n'offre aucune difficulté. Les éthers peuvent, en effet, être déduits théoriquement des carbures, un volume d'hydrogène étant substitué par un volume égal d'un acide ou d'un alcool quelconque. On peut encore les déduire des alcools, en remplaçant un volume de vapeur d'eau par un volume égal d'un acide ou d'un alcool quelconque. C'est ce que montrent les formules suivantes :

Carbure. . $C^4H^4(H^2)$. Alcool... $C^4H^4(H^2O^2)$.

Éther formique........ $C^4H^4(C^2H^2O^4)$,
Éther méthyléthylique.. $C^4H^4(C^2H^4O^2)$.

De même les éthers polyatomiques.

Carbure. $C^6H^2(H^2)(H^2)(H^2)$. Alcool. $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$.

Tristéarine...... $C^6H^4(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)$,
Triéthyline... .. $C^6H^2(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)$,
Acétochlorhydro-bromhydrine... $C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)(HBr)$,
Éthyldichlorhydrine......... $C^6H^2(HCl)(HCl)(C^4H^6O^2)$.

Remarquons aussi qu'au lieu de remplacer dans les alcools polyatomiques la totalité de l'eau, on peut remplacer une partie seulement de la vapeur d'eau par un volume égal de vapeur acide ou alcoolique :

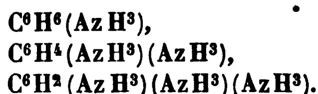
Monacétine........... $C^6H^2(C^4H^4O^4)(H^2O^2)(H^2O^2)$,
Acétochlorhydrine..... $C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)(H^2O^2)$.

Ces derniers composés conservent une fraction de propriétés alcooliques, correspondante à l'eau qui subsiste dans leur constitution.

Enfin on peut dériver de cette dernière classe d'éthers, un groupe spécial de composés incomplets, en éliminant une partie de l'eau sans substitution.

Dans tous ces phénomènes, la génération théorique des éthers et leur génération effective se confondent.

Le *type alcali* est également facile à concevoir et à former. Il peut être obtenu en substituant 4, 8, 12 volumes d'hydrogène par 4, 8, 12 volumes de gaz ammoniac, dans les carbures d'hydrogène :



$C^6H^6(AzH^3)$,
$C^6H^4(AzH^3)(AzH^3)$,
$C^6H^2(AzH^3)(AzH^3)(AzH^3)$.

On peut encore envisager ce type comme dérivé de la substitution de 4, 8, 12 volumes de vapeur d'eau dans les alcools par le même volume d'ammoniaque. Dans tous les cas, les propriétés fondamentales du type alcali doivent être déduites de celles de l'ammoniaque ; mais ce développement nous entraînerait trop loin. Il suffira de montrer ici l'accord qui existe entre la génération effective et la génération théorique des alcalis.

Pour obtenir la méthylammine. . . . . $C^2H^2(AzH^3)$
par voie d'expérience, avec le formène, il suffit de remplacer directement 4 volumes d'hydrogène du formène. . . . . . . $C^2H^2(H^2)$
par 4 volumes d'acide chlorhydrique. . . $C^2H^2(HCl)$,
puis cet hydracide par un volume égal d'ammoniaque. . . . . $C^2H^2(AzH^3)$
en prenant l'alcool méthylique comme origine. . . . . $C^2H^2(H^2O^2)$.

On remplacera, à l'aide d'une expérience directe, 4 volumes de vapeur d'eau par 4 volumes d'hydracide, puis cet hydracide par un volume égal d'ammoniaque.

Signalons en passant les types mixtes, formés par deux réactions simultanées, savoir: une réaction génératrice d'alcali et une réaction génératrice d'alcool, d'acide ou d'aldéhyde.

Le type *radical composé* répond en théorie à la substitution de l'hydrogène dans les carbures par un volume égal d'un hydrure métallique. Ainsi le formène et l'hydrure d'arsenic engendrent l'arseniméthyle



$$C^2H^2(H^2);\quad C^2H^2(AsH^3).$$

Cette substitution s'effectue en effet expérimentalement avec certains hydrures, tels que l'hydrure tellurique : il suffit de remplacer l'hydrogène du carbure par un hydracide, celui-ci par de l'eau, l'eau enfin par l'hydrure métallique.

Mais en général, pour procéder à la génération expérimentale des radicaux composés, on remplace l'hydrure (qui d'ailleurs n'existe pas toujours réellement) par un corps équivalent, tel qu'un alliage du métal avec le sodium. On fait agir cet alliage sur un éther iodhydrique, c'est-à-dire sur un dérivé régulier du carbure fondamental.

Au point de vue que nous présentons ici, le type radical métallique se rapproche du type ammoniaque; mais à d'autres égards, c'est un type incomplet, dont l'étude nous entraînerait hors de notre sujet.

Le *type amide* représente à la fois une fonction complexe et un type incomplet. Il ne dérive pas directement des carbures; mais il dérive, en théorie comme en pratique, des acides, ou plus exactement des sels ammoniacaux, privés de 4, 8, etc., volumes de vapeur d'eau. De là résultent les amides normaux, les nitriles, etc.

Les amides normaux pourraient encore être envisagés comme produits par la substitution de l'ammoniaque à la vapeur d'eau dans les acides. Cette définition représente en effet leur génération; cependant elle me paraît moins exacte, parce qu'elle les assimile à des composés complets.

Telle est la génération théorique des principaux types

organiques. On voit que cette génération peut être présentée sans recourir à des types fictifs ou à des radicaux hypothétiques. En effet, nous avons réussi à la développer en envisageant uniquement des corps qui existent réellement, et en prenant comme types les fonctions mêmes qui caractérisent la Chimie organique : la génération théorique ainsi présentée concorde exactement avec la génération effective. Suivant qu'on se place à l'un ou à l'autre point de vue pour embrasser la science, chacune de ces générations peut être regardée comme le développement et la conséquence de l'autre.

Dans ce qui précède nous avons insisté surtout sur les composés que l'on obtient par une première série de transformations à l'aide des carbures d'hydrogène; ce sont les plus importants : mais il est essentiel de dire qu'ils ne comprennent pas le cadre entier des substances organiques. Ces premiers composés peuvent être regardés à leur tour comme de nouveaux points de départ pour la formation de composés d'un ordre plus compliqué. Pour concevoir la formation de ces nouveaux corps et leur dérivation régulière, laquelle se développe pour ainsi dire sans limites, il faut envisager les métamorphoses des composés hydrocarbonés dans toute leur généralité. En effet, les principes organiques sont susceptibles de deux ordres de réactions : les unes résultent de leur fonction et sont précisées par les considérations qui précèdent et par leurs conséquences; les autres se rattachent simplement à la composition et à la formule élémentaire des principes organiques, en tant que corps hydrogénés ou oxygénés, dérivés de certains autres corps oxygénés ou hydrogénés. A ce point de vue, plus général que la fonction, nous distinguerons trois ordres de phénomènes, savoir : les additions, les éliminations et les substitutions.

Commençons par les *additions*. Elles s'appliquent essentiellement aux corps incomplets, c'est-à-dire formés au moyen des composés complets, par simple élimination d'hydrogène, d'eau, etc. Réciproquement un corps incomplet peut s'unir de nouveau, et par addition pure et simple, à un corps quelconque, simple ou composé, complet ou incomplet, pourvu que le volume gazeux du corps additionnel soit égal au volume gazeux du corps éliminé primitivement.

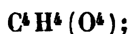
Tel est le cas de l'éthylène, par exemple. C'est un corps incomplet, que l'on peut dériver soit du carbure C^4H^6, par élimination d'hydrogène. . $C^4H^6 - H^2$
soit de l'alcool, $C^5H^6O^2$, par élimination d'eau. . . . . $C^4H^6O^2 - H^2O^2$

En raison de cette génération, l'éthylène est susceptible de fixer un égal volume d'hydrogène, de chlore, de brome :



$$C^4H^4H^2;\quad C^4H^4Cl^2;\quad C^4H^4Br^2;$$

d'oxygène :



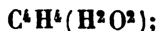
$$C^4H^4(O^4);$$

d'acide chlorhydrique, d'acide bromhydrique, etc. :



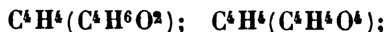
$$C^4H^4(HCl);\quad C^4H^4(HBr);$$

de vapeur d'eau :



$$C^4H^4(H^2O^2);$$

de vapeur d'alcool, d'acide acétique :



$$C^4H^4(C^4H^6O^2);\quad C^4H^4(C^4H^4O^4);$$

et généralement de s'unir avec un corps quelconque, pourvu que le volume gazeux de ce corps demeure toujours égal au volume d'hydrogène (ou d'eau), primitivement éliminé dans la formation de l'éthylène.

Les composés complets sont eux-mêmes susceptibles

de se prêter à des réactions par addition; c'est à la condition d'agir sur des composés incomplets, qu'ils viennent compléter. Mais deux composés complets, définis par les formules génératrices que nous avons développées tout à l'heure, c'est-à-dire dérivés du formène par substitution équivalente, ne peuvent être ajoutés l'un à l'autre, sans qu'il y ait élimination d'éléments. Au contraire, les deux autres ordres de réactions générales, c'est-à-dire les réactions par élimination et les réactions par substitution, sont communes aux composés complets et aux composés incomplets.

Par le fait d'une *élimination*, un composé quelconque renfermant de l'hydrogène peut perdre 4, 8, 12 volumes d'hydrogène sans rien gagner : il engendre ainsi des composés incomplets.

De même un composé qui renferme de l'hydrogène et de l'oxygène peut perdre 4, 8, 12 volumes de vapeur d'eau, sans rien gagner; de là encore des composés incomplets. Tout ceci est facile à concevoir.

Soient enfin les *substitutions*. Un composé hydrogéné quelconque peut être modifié par substitution : 2, 4, 6, 8 volumes d'hydrogène seront remplacés par le même volume de chlore, par exemple; ou bien 4, 8, 12, etc., volumes d'hydrogène seront remplacés par le même volume d'oxygène, de soufre, d'acide chlorhydrique, de vapeur d'eau, d'alcool, d'acide acétique, d'ammoniaque; ou bien encore une substitution analogue aura lieu sur la vapeur d'eau, etc.

Le caractère des dérivés formés par addition, élimination, substitution, peut être prévu en général, en tenant compte à la fois de la réaction qui s'est opérée et de la fonction du composé complet qui constitue le générateur, ou duquel ce générateur dérive. Car c'est tou-

jours à un composé complet qu'il faut remonter pour expliquer la fonction des dérivés. En général, la substitution de l'oxygène à l'hydrogène produit des acides; celle de l'eau à l'hydrogène engendre des alcools; celle de l'ammoniaque à l'hydrogène développe des alcalis, etc., etc. Mais le développement de ces idées nous conduirait trop loin; il suffit d'en avoir signalé le principe.

Voilà le tableau théorique des métamorphoses des matières organiques, envisagées dans leur ensemble et indépendamment de leur fonction. Toutes ces métamorphoses peuvent être réalisées expérimentalement par une application convenable des méthodes générales que nous avons développées dans le cours de cette année, lorsque nous avons étudié la formation et les réactions des carbures d'hydrogène.

Cependant une réserve est ici indispensable. Ce tableau représente l'ensemble des métamorphoses que l'on rencontre en Chimie organique; mais il ne faudrait pas croire que la totalité de ces métamorphoses puisse toujours être réalisée sur un composé quelconque. Loin de là, aucun ne les présente toutes réunies. Les seuls composés qui puissent subir à la fois la plupart d'entre elles sont les carbures d'hydrogène, c'est-à-dire les composés formés de deux éléments, ce qui leur communique une stabilité exceptionnelle. En opérant sur les autres corps, on rencontre à chaque instant des conditions de stabilité, qui s'opposent à l'exécution régulière de telle ou telle métamorphose : prévue en théorie, elle ne peut s'effectuer en pratique, soit en raison de l'énergie trop grande des agents employés, soit même, et le plus souvent, en raison de quelque incompatibilité absolue, qu'une connaissance plus approfondie de la mécanique chimique permettrait sans doute de prévoir et de définir avec certitude.

C'est à ce point de vue que les notions relatives aux fonctions chimiques prennent un caractère plus précis, comme propres à établir quel est le système général des réactions qu'il est facile d'effectuer directement sur un composé déterminé.

Plaçons-nous maintenant à un point de vue opposé à celui que nous venons de développer. Au lieu d'envisager l'ensemble des composés organiques et le tableau systématique de leurs métamorphoses, cherchons quelle marche il convient d'adopter, toutes les fois que l'on se propose d'opérer une synthèse particulière. Déduisons en un mot des généralités qui précèdent les principes et les règles qu'il faut suivre pour mettre en équation les problèmes de synthèse organique.

Les réactions synthétiques peuvent se résumer dans trois formules générales, savoir :

1° Le cycle des substitutions équivalentes;

2° Le cycle des additions ou des soustractions d'éléments;

3° Le cycle des homologues.

Ces trois formules ont un caractère commun : toutes trois consistent à établir un cercle défini de réactions, par lequel on revient au point de départ, après avoir passé par un certain nombre de transformations. Toutes les fois qu'une réaction a été opérée par voie d'analyse, ou par voie de synthèse, ou de toute autre manière, on doit chercher à produire la réaction réciproque, c'est-à-dire à revenir du produit transformé au produit primitif. En un mot, à tout problème direct que l'on vient de résoudre, il faut opposer aussitôt le problème inverse : la science n'est complète qu'à cette condition. Tel sera donc le caractère général de nos méthodes et de nos for-

mules. Entrons maintenant dans quelques détails sur chacune d'elles et sur ses applications.

1° Le *cycle des substitutions équivalentes* a pour but, étant donné un corps, de remplacer à volonté les divers éléments qu'il renferme, à l'exception du carbone, par d'autres éléments en proportion équivalente. Il s'agit, par exemple, de remplacer l'hydrogène par le chlore, le brome, l'oxygène, le soufre, un métal, ou tout autre corps; on doit également se proposer de remplacer l'oxygène par le chlore, le brome, l'hydrogène, un métal, etc. Remarquons d'ailleurs que nous parlons ici, non de l'équivalence entre les volumes gazeux, mais de l'équivalence entre les poids des corps qui se substituent les uns aux autres.

Citons un cas particulier : soit le formène, C^2H^4, dans ce corps nous voulons remplacer l'hydrogène par l'oxygène, par le chlore, par le soufre, de façon à obtenir la série suivante des corps équivalents :

formène . . . . C^2H^4
acide carbonique. . . . . C^2O^4
sulfure de carbone . . . . C^2S^4
chlorure de carbone. . . . . C^2Cl^4

Nous chercherons ensuite à résoudre les problèmes inverses, c'est-à-dire à régénérer le formène avec chacun des produits de sa métamorphose. Nous pourrons encore nous proposer l'objet suivant : étant donné l'un de ces corps, obtenir tous les autres.

Pour échanger dans le formène l'hydrogène contre l'oxygène, c'est-à-dire pour obtenir l'acide carbonique, il suffirait de brûler le formène. Mais ce procédé est peu convenable au point de vue théorique, attendu qu'il ne représente pas une méthode générale, applicable à tous les corps hydrogénés. La méthode générale consiste à

prendre comme intermédiaires les combinaisons chlorées. On peut, en effet, dans toute combinaison hydrogénée, substituer le chlore à l'hydrogène peu à peu, et par équivalents successifs : il suffit de faire agir directement le chlore sur le composé hydrogéné, avec le concours de la lumière.

Nous préparerons ainsi les composés suivants :

formène monochloré. . . . . C^2H^3Cl
formène bichloré. . . . . $C^2H^2Cl^2$
formène trichloré . . . . C^2HCl^3
formène quadrichloré ou chlorure de carbone. C^2Cl^4

Cette série de corps obtenue, soumettons chacun d'eux à l'action des alcalis ou de certains oxydes métalliques, nous réussirons à remplacer le chlore par l'oxygène, de façon à obtenir un composé oxygéné correspondant.

Ainsi le formène monochloré se changera en alcool méthylique. . . . . C^2H^3O, HO
le formène bichloré devrait fournir l'aldéhyde méthylique, encore inconnu. . . . $C^2H^2O^2$
le formène trichloré engendrera l'acide formique . . . . C^2HO^3, HO
enfin le formène quadrichloré donnera naissance à l'acide carbonique . . . . C^2O^4

Au lieu d'employer un oxyde, faisons agir un sulfure, nous remplacerons le chlore par le soufre et nous obtiendrons les composés sulfurés correspondants aux composés chlorés.

Voilà donc les composés chlorurés, oxygénés, sulfurés, etc., préparés au moyen d'un composé hydrogéné, et par substitution équivalente. On remarquera seulement que le chlore remplace l'hydrogène dans le formène purement et simplement; tandis que la substitution de l'oxygène à l'hydrogène est souvent accompagnée par la

fixation des éléments de l'eau. Cette fixation répond à la fonction alcoolique ou à la fonction acide du composé résultant; elle est proportionnelle soit à l'atomicité des alcools, soit à la basicité des acides. Nous avons dû la signaler, mais ce n'est pas ici le lieu de s'étendre sur ce point.

Pour compléter notre cycle, il reste à renverser les réactions précédentes, c'est-à-dire à régénérer avec ces corps oxygénés, chlorurés, etc., le composé hydrogéné correspondant, je veux dire le formène. Ce point mérite toute notre attention.

Supposons d'abord, ce qui est le cas le plus simple, que l'on veuille reproduire le formène au moyen des composés chlorés. On y réussira par l'action de l'hydrogène libre ou naissant. L'hydrogène libre réagit en effet à une température élevée sur la vapeur de ces divers composés chlorurés; en faisant passer, par exemple, les deux corps à travers un tube de porcelaine chauffé à une température inférieure au rouge, l'hydrogène déplace le chlore, et se substitue à lui, avec production simultanée d'acide chlorhydrique. Le formène se trouve ainsi régénéré.

L'hydrogène naissant produit des résultats analogues, mais avec plus de difficultés et par des degrés successifs. Si l'on traite le chlorure de carbone par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, on obtient du chloroforme C^2HCl^3. Mais on ne peut guère aller plus loin par ce procédé, bien que le contraire ait été affirmé. Ce qui a donné lieu à une illusion, dans cette circonstance, c'est le mélange des vapeurs du chloroforme avec l'excès d'hydrogène. On parvient cependant à opérer la réduction complète par une autre méthode : il suffit de chauffer les corps chlorurés à 275 degrés, dans un tube scellé, avec de l'eau, du cuivre, et de l'iodure de potassium. L'action résulte encore ici de l'hydrogène naissant.

Adressons-nous maintenant au composé oxygéné, et cherchons à reproduire le formène. Ce problème est plus difficile que la métamorphose du composé chloré. Il l'est surtout dans la circonstance actuelle, l'acide carbonique étant extrêmement stable, et le formène l'étant beaucoup moins. Cependant nous avons établi comment on parvient à effectuer cette réduction fondamentale. On l'opère par deux degrés : on désoxyde d'abord l'acide carbonique, de façon à ramener cet acide à l'état d'oxyde de carbone, puis d'acide formique, c'est-à-dire d'un acide renfermant toujours la même quantité de carbone, mais moins d'oxygène que les carbonates. L'acide formique, à son tour, soumis à une action réductrice, telle que celles qui ont lieu dans la distillation sèche, reproduit enfin le formène.

La transformation d'un composé oxygéné en un composé hydrogéné équivalent est moins difficile à réaliser dans la plupart des circonstances, que lorsqu'il s'agit de la transformation de l'acide carbonique en gaz des marais. On y parvient, entre autres, par le procédé suivant qui constitue une méthode générale : on remplace l'oxygène par le chlore, à l'aide d'un chlorure de phosphore ; puis on substitue l'hydrogène au chlore, en faisant intervenir l'hydrogène naissant.

D'après ces résultats, il demeure établi en principe que l'on peut revenir d'un composé oxygéné au composé hydrogéné qui l'a fourni.

Sagit-il, enfin, d'un composé sulfuré, du sulfure de carbone, par exemple ? Il est possible en général de retourner au composé hydrogéné correspondant, en remplaçant le soufre par l'hydrogène naissant. C'est ainsi que nous avons changé directement le sulfure de carbone, C^2S^4, en formène, C^2H^4.

Si ce genre de substitution ne réussissait pas immédia-

tement, on pourrait en tout état de cause remplacer le soufre par le chlore, à l'aide du perchlorure de phosphore, suivant un mécanisme pareil à celui qui nous a permis de remplacer l'oxygène par le chlore. Il suffirait ensuite, comme précédemment, de remplacer le chlore par l'hydrogène. En résumé, nous pouvons donc formuler en principe la possibilité d'effectuer sur un composé quelconque le cycle des substitutions équivalentes.

2° Le *cycle des additions et des soustractions d'éléments* consiste, étant donné un corps, à lui ajouter ou à lui enlever de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, etc.

Établissons d'abord ce cycle pour l'hydrogène.

Pour procéder par voie d'addition, il faut partir d'un composé incomplet. Soit, par exemple, l'acétylène, C^4H^2 : nous avons montré comment, par des additions successives d'hydrogène, on peut transformer ce corps en éthylène, C^4H^4, et en hydrure d'éthylène, C^4H^6. Réciproquement on peut, avec ces deux derniers corps, compléter le cycle, c'est-à-dire opérer par soustraction d'éléments, enlever de l'hydrogène et revenir d'abord à l'éthylène, puis à l'acétylène.

La première partie du problème a été résolue en se servant de l'hydrogène naissant : nous l'avons fait agir non sur l'acétylène libre, mais sur l'acétylène combiné à un métal, c'est-à-dire sur l'acétylure cuivreux, nous avons obtenu ainsi l'éthylène, C^4H^4, en vertu d'une première addition. Pour pousser jusqu'au bout l'hydrogénation, nous avons combiné l'éthylène avec le brome (ou avec l'iode), de façon à préparer un composé $C^4H^4Br^2$, équivalent à l'hydrure C^4H^6, que nous nous proposions d'obtenir. Ce bromure nous a ramenés au problème des substitutions équivalentes, dejà traité précédemment. Nous avons montré, en effet, comment ce

corps échange son brome contre de l'hydrogène, sous certaines influences comparables à celle de l'hydrogène naissant.

Il faut maintenant résoudre les questions inverses, c'est-à-dire éliminer l'hydrogène que nous avons fixé tout à l'heure.

Les composés chlorés vont encore nous servir d'intermédiaires. En effet, en faisant agir le chlore sur l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, on obtient l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl. Cet éther, soumis soit à l'influence de la chaleur, soit à divers autres artifices, perd de l'acide chlorhydrique, HCl, et engendre l'éthylène, C^4H^4.

L'éthylène à son tour peut reproduire l'acétylène, C^4H^2 : on enlève l'hydrogène excédant, soit par la chaleur, soit en vertu d'un artifice analogue au précédent. Il suffit, par exemple, de traiter l'éthylène par le brome, de façon à obtenir le corps équivalent C^4H^3Br, puis d'enlever à ce dernier l'acide bromhydrique :



$$C^4H^3Br = C^4H^2 + HBr.$$

Vous voyez comment le chlore et le brome nous servent à volonté, soit pour fixer l'hydrogène sur un carbure, soit pour enlever l'hydrogène à un carbure.

Ce que nous venons d'établir pour l'hydrogène pourrait être également exécuté pour l'oxygène. Nous pouvons, par exemple, ajouter de l'oxygène à l'aldéhyde, de façon à obtenir l'acide acétique :



$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

Avec l'acide acétique, nous pouvons préparer encore, par une nouvelle addition d'oxygène, l'acide oxyacétique :



$$C^4H^4O^4 + O^2 = C^4H^4O^6.$$

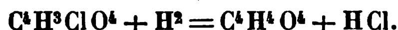
La combinaison de l'aldéhyde avec l'oxygène s'exécute directement, celle de l'acide acétique avec l'oxygène a lieu en prenant un corps chloré comme intermédiaire.

En effet, on transforme d'abord l'acide acétique en acide monochloracétique, $C^4H^3ClO^4$, lequel se transforme ensuite en acide oxyacétique, $C^4H^4O^6$:



$$C^4H^3ClO^4 - HCl + H^2O^2 = C^4H^4O^6.$$

Toutes ces oxydations peuvent être renversées, c'est-à-dire que l'on peut ôter à volonté l'oxygène à un composé organique. Ainsi l'acide oxyacétique, $C^4H^4O^6$, traité par le perchlorure de phosphore, PCl^5, échange une partie de son oxygène contre du chlore, et fournit le chlorure $C^4H^3ClO^4$. Ce chlorure, traité ensuite par l'hydrogène naissant, régénère l'acide acétique :



$$C^4H^3ClO^4 + H^2 = C^4H^4O^4 + HCl.$$

Voilà une première réduction.

Continuons à appliquer la même méthode : l'acide acétique, $C^4H^3O^3$, HO, soumis à l'influence du perchlorure de phosphore, échange à son tour de l'oxygène contre du chlore, et se transforme en chlorure acétique, $C^4H^3ClO^2$. Traitons maintenant ce chlorure par l'hydrogène naissant, dans des conditions convenables, et nous reproduirons l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$. Nous savons encore réduire l'acide acétique en aldéhyde par d'autres procédés. Dans tous les cas, le cycle entre l'aldéhyde, l'acide acétique et l'acide oxyacétique se trouve entièrement parcouru.

Nous pourrons arriver à des résultats semblables pour le soufre, mais je n'insiste pas.

La fixation de l'azote est plus intéressante; mais le

temps nous manque également pour la développer. Bornons-nous à dire qu'elle revient à fixer l'ammoniaque, ou les acides nitrique et nitreux, sur les composés organiques. Quant à l'élimination de l'azote, elle se ramène réciproquement, soit à l'élimination de l'ammoniaque, soit à l'élimination des acides nitreux et nitrique.

3° Le *cycle des homologues* se propose l'objet suivant : étant donné un composé organique, le transformer en l'un de ses homologues, c'est-à-dire lui enlever ou lui ajouter un certain nombre de fois C^2H^2, sans changer sa fonction chimique.

Ainsi, avec le formène, C^2H^4, on peut obtenir les carbures homologues, tels que C^4H^6, C^6H^8, C^8H^{10}, etc., et plus généralement les carbures de la forme $C^{2n}H^{2n+2}$. On y parvient, en effet, par des méthodes que nous avons développées et en se fondant sur les phénomènes généraux de la condensation moléculaire.

Supposons encore qu'il s'agisse de transformer l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, dans son homologue l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$. Pour y parvenir nous pouvons suivre la marche que voici : transformer d'abord l'alcool méthylique en formène, C^2H^4, par désoxydation; puis le formène en un carbure contenant 4 équivalents de carbone, tel que l'acétylène, C^4H^2, par condensation moléculaire; ajoutant ensuite de l'hydrogène à l'acétylène, nous obtiendrons l'éthylène, C^4H^4 ; et ce carbure soumis aux agents d'hydratation donnera l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$.

On peut également suivre une autre marche. Avec l'alcool méthylique, on prépare l'éther méthylcyanhydrique, C^2H^3Cy ; cet éther, ainsi que nous l'avons vu, se transforme sous l'influence d'un alcali en acide acétique, $C^4H^4O^4$. L'acide acétique désoxydé devient aldéhyde,

$C^4H^4O^2$; l'aldéhyde enfin fixe de l'hydrogène et produit l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$. Le même résultat peut donc être atteint par diverses routes fort différentes les unes des autres.

Soit encore proposé de changer un acide, tel que l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, dans l'acide homologue supérieur, tel que l'acide propionique, $C^6H^6O^4$. On transformera l'acide acétique en aldéhyde, $C^4H^4O^2$, puis en alcool, $C^4H^6O^2$, comme il vient d'être dit; l'alcool devient ensuite l'éther cyanhydrique $C^4H^5Cy = C^6H^5Az$, c'est-à-dire le nitrile propionique. Il suffit enfin de traiter ce dernier par un alcali, pour le changer en acide propionique.

Ces exemples comprennent les cas les plus généraux qui puissent se présenter. Ils montrent comment on peut en général transformer un corps donné, tel qu'un carbure, un alcool, un acide, etc., dans son homologue supérieur.

Complétons le cycle des homologues en établissant comment on peut descendre d'un corps à son homologue inférieur. C'est là un problème beaucoup plus facile. Ainsi, pour changer l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, en acide acétique, $C^4H^4O^4$, il suffira de l'oxyder par l'acide nitrique. Pour transformer l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, en alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, on changera le premier alcool en acide acétique, $C^4H^4O^4$, par oxydation; puis l'acide acétique en formène, C^2H^4, par l'action de la chaleur; enfin le formène, étant oxydé, reproduira l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$.

A l'aide des trois formules que je viens de développer, et que j'ai désignées sous le nom de cycle des substitutions équivalentes, cycle des additions ou soustractions d'éléments, cycle des homologues, nous pouvons aborder la

et soustractions d'éléments. On soustrait d'abord de l'hydrogène à l'alcool propylique, ce qui fournit l'aldéhyde correspondant :



$$C^6H^8O^2 - H^2 = C^6H^6O^2;$$

on ajoute ensuite de l'oxygène, ce qui fournit l'acide propionique :



$$C^6H^6O^2 + O^2 = C^6H^6O^4.$$

A ce moment interviennent les substitutions équivalentes. L'acide propionique sera modifié par substitution équivalente entre l'hydrogène et le chlore, de façon à fournir l'acide propionique chloré, $C^6H^5ClO^4$; lequel, modifié par une dernière substitution équivalente entre le chlore et l'oxygène, produit l'acide lactique, $C^6H^5O^5,HO$.

Nous avons donc atteint le but en nous conformant tour à tour aux trois formules générales que nous avons posées. C'est ici le lieu de faire observer que ces formules indiquent le principe et la filiation des réactions, mais qu'elles n'obligent point à suivre d'une manière nécessaire telle ou telle marche particulière. Il est toujours possible d'arriver à un résultat proposé d'avance, en suivant une foule de marches très-différentes; mais toutes sont dirigées par nos trois formules générales.

C'est ainsi que nous aurions pu changer l'alcool méthylique en acide lactique, sans passer directement du formène, C^2H^4, à l'hydrure de propylène, C^6H^8 : nous aurions pu, par exemple, changer d'abord l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, en éther méthylcyanhydrique, acide acétique, aldéhyde, enfin alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$ (cycle des homologues); puis nous aurions répété exactement la même marche pour passer de l'alcool ordinaire à l'al-

cool propylique. Finalement, ce dernier aurait été transformé, comme précédemment, en acide lactique. On aurait procédé ainsi plus méthodiquement, mais à travers des intermédiaires plus nombreux. Je pourrais citer encore vingt ou trente marches différentes, toutes susceptibles d'être exécutées par expérience, et propres à transformer l'alcool méthylique en acide lactique.

En général, tout problème synthétique présente un nombre de solutions très-considérable. Dans chaque cas particulier, on choisit parmi ces solutions celles qui paraissent les plus directes ou les plus faciles à réaliser. N'oublions pas d'ailleurs que le résultat doit être contrôlé par l'étude de la fonction, de la constitution et enfin de l'état moléculaire du composé obtenu, toutes les fois qu'il s'agit de la production d'un principe naturel.

En résumé, la Chimie organique est parvenue aujourd'hui à un degré assez avancé pour réduire tous les problèmes de synthèse à un petit nombre d'idées simples, et qui se classent sous deux catégories, savoir :

1° Les classifications, fondées sur les types ou fonctions organiques, et sur les séries qui reproduisent chacun de ces types avec les mêmes caractères chimiques, mais sous divers états de condensation;

2° Les méthodes de métamorphoses ou cycles de réactions, qui permettent de produire à volonté tel type chimique et tel composé déterminé, soit naturel, soit artificiel.

Entre ces deux ordres de notions, nous devons signaler une distinction fondamentale au point de vue de la philosophie scientifique : les unes sont communes à toutes les sciences naturelles, tandis que les autres caractérisent plus spécialement la Chimie. En effet, les notions de

séries et de fonctions, c'est-à-dire les notions de classification, existent dans toutes les sciences naturelles : la Zoologie et la Botanique procèdent à cet égard de la même manière que la Chimie. Elles commencent également par établir entre les différents êtres qu'elles envisagent des relations générales, à l'aide desquelles on partage ces êtres en classes, familles, genres, etc., c'est-à-dire en catégories, tantôt purement conventionnelles, tantôt fondées sur un sentiment plus ou moins net de leurs analogies véritables. A un certain point de vue, ces classifications peuvent être envisagées comme des instruments nécessaires à la faiblesse de l'intelligence humaine et sans lesquels elle serait incapable d'embrasser l'ensemble des êtres particuliers que les sciences naturelles se proposent de connaître. Ce point de vue appartient à la fois à la Chimie et à l'Histoire naturelle.

Mais notre esprit n'est point entièrement satisfait par cette manière de comprendre les classifications. Il est toujours enclin à croire que les cadres tracés par elles ne sont pas de simples conceptions de la pensée humaine, mais qu'ils doivent avoir un fondement dans l'essence même des choses. En un mot, nous imaginons qu'une classification ne saurait être naturelle que si elle rassemble tous les êtres produits de la même manière et par une même cause génératrice. Une classification ne peut même prétendre à satisfaire complétement notre esprit que si elle parvient à nous faire comprendre le caractère et le mode d'action de cette cause génératrice. Telle est, ce me semble, la vraie philosophie des notions relatives aux classifications naturelles et artificielles ; c'est au fond la même idée qui était cachée sous les vieilles discussions des nominalistes et des réalistes.

Or la Chimie possède à cet égard un caractère propre, et digne du plus haut intérêt. Non-seulement elle construit des classifications, mais elle les fonde sur la connaissance immédiate et sur la mise en jeu des causes génératrices. Elle transforme ses conceptions générales en réalités, parce qu'elle peut former de toutes pièces et métamorphoser les uns dans les autres les êtres dont elle s'occupe. Au contraire, les autres sciences naturelles n'ont pu jusqu'ici ni reproduire leurs espèces de toutes pièces, ni les transformer à volonté les unes dans les autres. Quel que soit l'intérêt de ces problèmes, et sans affirmer que l'avenir leur réserve une solution, nous devons avouer que dans tout autre ordre que celui de la Chimie ils sont restés inaccessibles à la science positive. La Chimie est la seule branche de nos connaissances dans laquelle de telles questions aient pu dépasser les spéculations de la science idéale.

La Chimie tire donc de la synthèse un caractère propre. Elle donne à l'homme sur le monde une puissance inconnue aux autres sciences naturelles. Par là même elle imprime à ses conceptions et à ses classifications un degré plus complet de réalité objective. En effet, les lois générales que la science atteint ici ne sont pas de simples créations de l'esprit humain, des vues dont la conformité avec les lois génératrices des choses puisse être toujours révoquée en doute. Les lois et les classifications de la Chimie sont vivantes dans le monde extérieur : elles engendrent chaque jour entre nos mains des êtres tout pareils à ceux que produit la nature elle-même.

Or, telle est la seule démonstration rigoureuse de l'identité entre les lois conçues par notre esprit et les causes nécessaires qui agissent dans l'univers. C'est en

raison de cette faculté créatrice que la Chimie a conquis un rôle si considérable dans l'ordre matériel : de là découlent toutes ses applications à l'industrie et à la société. C'est ce même caractère qui donne à ses méthodes et à ses résultats une influencc capitale sur le développement général de l'esprit humain.

FIN.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS, SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Paris, rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.



